



Contribution à l'étude quantique du carbure de tungstène neutre (WC) et ionisé (WCq^+ , $q=1, 2$)

Said Sabor

► To cite this version:

Said Sabor. Contribution à l'étude quantique du carbure de tungstène neutre (WC) et ionisé (WCq^+ , $q=1, 2$). Matériaux. Université Paris-Est; Université Sidi Mohamed ben Abdellah (Fès, Maroc). Faculté des sciences, 2015. Français. NNT : 2015PESC1066 . tel-01243512

HAL Id: tel-01243512

<https://theses.hal.science/tel-01243512>

Submitted on 15 Dec 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



UNIVERSITÉ
— PARIS-EST

THÈSE DOCTORAT

Présentée par

Saïd SABOR

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN CHIMIE

**UNIVERSITÉ SIDI MOHAMMED BEN ABDALLAH
FACULTÉ DES SCIENCES DHAR EL MAHRAZ-FÈS**

Centre d'études doctorales "Sciences et Technologies"

Formation Doctorale : Ressources Naturelles, Environnement et Développement
Durable

Laboratoire : Ingénierie des Matériaux, de Modélisation et d'Environnement
Spécialité : Chimie-physique Appliquée

&

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PARIS-EST

Ecole Doctorale : Sciences, Ingénierie et Environnement

Laboratoire de Modélisation et Simulation Multi Echelle

Spécialité : Chimie

Sous le thème

**Contribution à l'étude quantique du carbure de tungstène neutre
(WC) et ionisé (WC^{q+} , $q=1, 2$)**

Soutenue le 18/04/2015, devant le jury composé de :

Pr. M. BOUACHRINE	Ecole Supérieure de Technologie - Meknès	Président & Rapporteur
Pr. M. HAMIDI	Faculté des Sciences et Techniques- Errachidia	Rapporteur
Pr. M. Esmail ALIKHANI	Université Pierre et Marie Curie - Paris	Rapporteur
Pr. T. STOECKLIN	Université de Bordeaux I, Bordeaux	Examineur
Pr. A. T. BENJELLOUN	Faculté des Sciences DM-Fès	Directeur de thèse
Pr. M. HOCHLAF	Université Paris-Est Marne la Vallée	Directeur de thèse

CONTRIBUTION A L'ETUDE QUANTIQUE DU CARBURE DE TUNGSTENE NEUTRE (WC) ET IONISE (WC^{q+} , $q=1$ ET 2)

Résumé :

Les carbures et oxydes des métaux de transition sont d'une importance capitale dans le domaine industriel voir catalytique. Le carbure de tungstène WC a été identifié comme un bon substituant des métaux nobles tel que le platine dans le domaine catalytique. Le but de ce travail de thèse est d'appliquer des méthodes de chimie quantique les plus poussées pour déterminer la structure électronique, la stabilité et la nature de liaison chimique des diatomiques WC et WC^{2+} . Notre recherche préliminaire est motivée par les données spectroscopiques disponibles sur W, W^+ , W^{2+} , WC et WC^{2+} . La méthodologie adoptée, CASSCF/MRCI/MRCI+Q/aug-cc-pV5Z(-PP) implémentée dans le code MOLPRO, consiste à réaliser des calculs quantique tenant en compte des effets de corrélation et relativistes avec un traitement spécifique du couplage spin orbite pour la recherche des courbes d'énergie potentielle de l'état fondamental et des états excités de plus basses énergies de WC^{n+} ($n=0-2$) tout en utilisant une base suffisamment étendue. Les résultats de ce travail sont en bon accord avec ceux disponibles dans la littérature. En outre, dans ce travail nous avons confirmé pour la première fois que le carbure diatomique dicationique WC^{2+} est thermodynamiquement stable.

Mots clés :

Carbure de tungstène, WC, WC^{2+} , CASSCF, MRCI, Couplage spin orbite, effets relativistes, stabilité, constantes spectroscopiques

CONTRIBUTION TO THE QUANTUM STUDY OF NEURTAL TUNGSTEN CARBIDE WC AND IONIZED (WC^{q+} , $q=1$ AND 2)

Abstract:

Metal carbides and oxides are more interesting in catalytic and industrial domains. Tungsten carbide WC has been detected as serious substituent of platinum Pt catalytic. The ultimate goal of this thesis is theoretical studies of electronic structure, stability and the bound nature on WC, WO and its cations. Our preliminary research were motiving by the available spectroscopic data on W, W^+ , W^{2+} , WC et WC^{2+} . We used the methodology (CASSCF/MRCI/MRCI+Q/aug-cc-pV5Z(-PP)) implemented on MOLPRO package to perform quantum calculations with high accuracy taking into account the correlation and relativistic effects with a specific treatment of spin orbit coupling for some low lying excited electronic states of WC^{n+} , ($n=0, 1$ et 2). Our results are shown in good agreement with those available in the literature. Furthermore, in this work for the first time we demonstrated that a carbide dication (WC^{2+}) is thermodynamically stable.

Keywords :

Tungsten carbide, dication WC^{2+} , CASSCF, MRCI, relativistic effects, spin-orbit, stability, spectroscopic data.

PRODUCTION SCIENTIFIQUE A L'ISSU DE CE TRAVAIL

Articles

- S. Sabor, A. Touimi Benjelloun, M. Mogren Al Mogren and M. Hochlaf

'Characterization of gas phase WC^{2+} : a thermodynamically stable carbide dication' **PHYS. CHEM. CHEM. PHYS., 2014, 16, 21356-21363**

Facteur d'impact: 4.20

- S. Sabor, A. Touimi Benjelloun, M. Hochlaf, M. Benzakour, M. Mcharfi
'Tungsten Carbide: A quantum investigation of neutral (WC) and ionic (WC^+) molecules' article under preparation

Communications orales

- Said Sabor, A. Touimi Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi and M. Hochlaf,
'Potential energy curves and spectroscopic constants for the ground and some low-lying states of tungsten carbide WC^{n+} , $n=0, 1, 2$ ' ELSPEC'2014, 6ème Conférence Francophone sur les Spectroscopies d'Electrons.
- Said Sabor, A. Touimi Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi and Majdi Hochlaf,
'Quantum study of the ground and more than thirty low-lying states of WC' Journées de Modélisation Quantique (JMQ2012): Structure et Réactivité Moléculaires.
- Said Sabor, A. Touimi Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi and Majdi Hochlaf,
'Quantum study of some low-lying states of metal carbides' 1^{er} Congrès International (ISI 2011): Informatique et Sciences de l'Ingénieur, Université Moulay Ismail, Faculté des Sciences et Techniques d'Er-Rachidia.

Communication affichée

- Said Sabor, A. Touimi Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi and M. Hochlaf,
Potential energy curves and spectroscopic constants for some low lying states of tungsten oxides WO^{n+} , $n=0, 1$ and 2 . 4th International Summer School (CAPZEO2014) on quantum electronic calculations.

Dédicace

À mes chers parents,

*J'aimerais bien exprimer mon immense amour et ma profonde gratitude que
je vous témoigne pour tous les efforts et les sacrifices que vous n'avez jamais cessé de
consentir pour moi ;*

*À ma femme, ma fille, mes frères et sœurs, c'est à travers vos encouragements
que j'ai opté pour cette thèse.*

J'espère avoir répondu aux espoirs que vous avez fondés en moi.

*À mes ami(e)s et à mes collègues qui n'ont pas manqué de m'encourager,
qu'ils trouvent ici le témoignage de ma profonde gratitude.*

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été réalisé au sein des deux laboratoires de recherche, LABORATOIRE D'INGENIERIE DES MATERIAUX, DE MODELISATION ET D'ENVIRONNEMENT (LIMME) de L'UNIVERSITE SIDI MOHAMMED BEN ABDALLAH et le LABORATOIRE DE MODELISATION ET DE SIMULATION MULTI ECHELLE (MSME) de l'UNIVERSITE PARIS EST MARNE LA VALLEE.

D'abord j'aimerais bien exprimer mes sincères gratitudes et remerciements au Professeur ADIL TOUMI BENJELLOUN de la faculté des sciences dhar al mahraz-Fès pour m'avoir enseigné la rigueur scientifique et l'enthousiasme sur tous les sujets abordés au cours de mon cursus universitaire depuis la licence et surtout au cours de ma thèse, ainsi qu'au Professeur MAJDI HOCHLAF de l'université Paris-Est pour avoir accepté de codiriger cette thèse avec toute la patience et que malgré la distance pendant ces deux dernières années, a su rester disponible pour m'encadrer.

J'exprime toute ma reconnaissance au Professeur MOHAMED BOUACHRINE Directeur-Adjoint de l'Ecole Supérieure de Technologie de Meknès d'avoir bien voulu accepter de présider l'honorable jurer de cette thèse. Je tiens également à le remercier d'avoir accepté d'être rapporteur de cette thèse.

Mes sincères remerciements au Professeur MOHAMED ISMAIL ALIKHANI de l'université Pierre et Marie curie, Sorbonne Universités, ainsi qu'au Professeur MOHAMED HAMIDI de la faculté des sciences et techniques de l'université Moulay Ismail, de l'intérêt qu'ils ont manifesté à l'égard de ce travail en s'engageant à rapporter ce travail de thèse.

Mes sincères remerciements également au Professeur THIERY STOECKLIN de l'université de Bordeaux I de m'avoir fait l'honneur de participer à mon jury de thèse.

Par ailleurs, je tiens à remercier tous les membres du laboratoire LIMME, en particulier je pense aux Professeurs ABDELALI DAOUDI, MOHAMMED BENZAKOUR, MOHAMMED MCHARFI, MENANA EL HALLAOUI et MOUHCINE SFAIRA pour toujours avoir pris le temps de répondre à mes questions. Je pense également à tous les doctorants et doctorantes passés ou encore présents.

Un remerciement spécial au Professeur Denis Duhamel, Directeur de l'Ecole Doctorale Sciences, Ingénierie et Environnement SIE de l'université Paris-Est, ainsi qu'au Madame Cécile Blanchemanche Responsable administrative de SIE.

Mes remerciements à tous les membres de l'équipe de chimie théorique au sein de MSME l'accueil et pour toutes les discussions et les remarques pertinentes.

Liste des figures

- Figure 1 :** Courbe de potentiel de l'oscillateur harmonique
Figure 2 : Niveaux d'énergie d'un rotateur rigide
Figure 3 : Courbe de potentiel de l'oscillateur anharmonique.
Figure 4 : Succession énergétique des termes spectroscopiques de W calculés au niveau MRCI/aug-cc-pV5Z (-PP) et au niveau MRCI+SO/aug-cc-pV5Z (-PP)
Figure 5 : Courbes d'énergie potentielle des états électroniques de WC calculées au niveau MRCI+Q/aug-cc-pV5Z (-PP)
Figure 6 : Courbes d'énergie potentielle des états électroniques singulets de WC calculées au niveau MRCI+Q/ aug-cc-pV5Z (-PP)
Figure 7 : Courbes d'énergie potentielle des états électroniques triplets de WC calculées au niveau MRCI+Q/ aug-cc-pV5Z (-PP)
Figure 8 : Courbes d'énergie potentielle des états électroniques quintuplets de WC calculées au niveau MRCI+Q/ aug-cc-pV5Z (-PP)
Figure 9 : Courbes d'énergie potentielle des états électroniques septets de WC calculées au niveau MRCI+Q/ aug-cc-pV5Z (-PP)
Figure 10 : Courbes d'énergie potentielle des états électroniques nones de WC calculées au niveau MRCI+Q/ aug-cc-pV5Z (-PP)
Figure 11 : Diagramme qualitatif des orbitales moléculaires de WC dans son état fondamental.
Figure 12-a : courbe d'énergie potentielle de l'état fondamental de la molécule WC calculée au niveau de la méthode MRCI+Q/aug-cc-pV5Z (-PP)
Figure 12-b : courbe d'énergie potentielle de l'état fondamental de la molécule WC calculée au niveau de la méthode MRCI+SO/aug-cc-pV5Z (-PP)
Figure 13 : Courbes d'énergie potentielle des états spin orbite $\Omega=0$ de WC
Figure 14 : Courbes d'énergie potentielle des états spin orbite $\Omega=1$ de WC
Figure 15 : Courbes d'énergie potentielle des états spin orbite $\Omega=2$ de WC
Figure 16 : Orbitales moléculaires de valence de WC obtenues au niveau CASSCF/aug-cc-pV5Z (-PP)
Figure 17 : Courbes d'énergie potentielle des états Λ - Σ électroniques de WC^+ calculées au niveau MRCI+Q/aug-cc-pV5Z (-PP)
Figure 18-a : Courbe d'énergie potentielle de l'état fondamental de la molécule WC^{2+} calculée au niveau de la méthode MRCI+Q/aug-cc-pV5Z (-PP)
Figure 18-b : Courbe d'énergie potentielle de l'état fondamental de la molécule WC^{2+} calculée au niveau de la méthode MRCI+SO/aug-cc-pV5Z (-PP)
Figure 19 : Courbes d'énergie potentielle des états (Λ - Σ) électroniques de WC^{2+} calculées au niveau MRCI+Q/aug-cc-pV5Z (-PP)
Figure 20 : Courbes d'énergie potentielle des états spin orbite $\Omega=0$ de WC^{2+}
Figure 21 : Courbes d'énergie potentielle des états spin orbite $\Omega=1$ de WC^{2+}
Figure 22 : Courbes d'énergie potentielle des états spin orbite $\Omega=2$ de WC^{2+}
Figure 23 : Courbes d'énergie potentielle des états spin orbite $\Omega=3$ de WC^{2+}
Figure 24-a : Courbe d'énergie potentielle de l'état électronique fondamental $X^3\Delta$ de WC^{2+}
Figure 24-b : Courbe d'énergie potentielle de l'état électronique fondamental $X\Omega=1$ de WC^{2+}

Liste des tableaux

Tableau 1 :	Matrice des éléments de couplage spin orbite des états électroniques de WC^{2+}
Tableau 2 :	Tableau de caractère du sous-groupe de symétrie C_{2v}
Tableau 3 :	Règles de sélection de couplage des états excités avec l'état $X^3\Delta$ de WC^{2+}
Tableau 4 :	Energies de séparation atomique de W comparées aux valeurs expérimentales
Tableau 5 :	Energies de séparation atomique de W^+ comparées aux valeurs expérimentales
Tableau 6 :	Energies de séparation atomique de C comparée aux valeurs expérimentales
Tableau 7 :	Energies de séparation atomique de C^+ comparée aux valeurs expérimentales
Tableau 8 :	Première potentiel d'ionisation (IE1) en eV de l'atome de tungstène W
Tableau 9 :	Etats électroniques (Λ - Σ) de la molécule WC et énergies de séparation en eV calculées au niveau MRCI+SO/aug-cc-pV5Z (-PP)
Tableau 10 :	Configurations électroniques dominantes et énergies d'excitation verticale (T_0 en eV) des états électroniques de WC calculés dans ce travail
Tableau 11 :	Constantes spectroscopiques en cm^{-1} , à l'exception de R_e qui est en Å des états électroniques de WC déduites depuis les courbes d'énergie potentielle calculées au niveau MRCI+Q/ aug-cc-pV5Z (-PP)
Tableau 12 :	Expression des orbitales moléculaires de WC en fonction des orbitales moléculaires calculées au niveau CASSCF/ aug-cc-pV5Z (-PP)
Tableau 13 :	Etats électroniques (Λ - Σ) et Ω de la molécule WC issues des premières limites de dissociation.
Tableau 14 :	Energie d'excitation adiabatique (T_0 en eV), distance d'équilibre (R_e en Å), constantes rotationnelles (B_e , α_e en cm^{-1}) et vibrationnelles (G_0 , ω_e , $\omega_e x_e$ en cm^{-1}) des premiers états électroniques spin orbite de WC
Tableau 15 :	Etats Λ - Σ de la molécule WC^+ corrélient avec les trois premières limites de dissociation et énergies de séparation en eV calculées au niveau MRCI-SO/aug-cc-pV5Z(-PP)
Tableau 16 :	Constantes spectroscopiques en cm^{-1} , à l'exception de R_e qui est en Å des états électroniques de WC^+ déduites depuis nos courbes d'énergie potentielle calculées au niveau MRCI+Q/ aug-cc-pV5Z (-PP)
Tableau 17 :	Energies de séparation de W^{2+} calculées dans ce travail comparé aux valeurs expérimentales.
Tableau 18 :	Deuxième potentiel d'ionisation IE2 en eV de l'atome de tungstène W.
Tableau 20 :	Etats moléculaires (Λ - Σ) de la molécule WC^{2+} issus des trois premières limites de dissociation
Tableau 21 :	Configurations électroniques dominantes des premiers états électroniques de la molécule WC^{2+} et énergies d'excitation adiabatique (T_0 en eV)
Tableau 22 :	Etats électroniques (Λ - Σ) et Ω de la molécule WC^{2+}
Tableau 23 :	Energie d'excitation adiabatique (T_0 en eV), distance d'équilibre (R_e en Å), constantes rotationnelles (B_e , α_e en cm^{-1}) et vibrationnelles (G_0 , ω_e , $\omega_e x_e$ en cm^{-1}) des premiers états électroniques spin orbite de WC^{2+}
Tableau 24 :	Energies de deuxième ionisation verticale et adiabatique de la molécule WC

TABLES DES MATIERES

Liste des Figures

Liste des tableaux

Introduction générale	1
Références.....	5
Chapitre I: Methodologie de chimie quantique pour la résolution de l'équation de Schrödinger	6
I.1. Généralités	7
I.2. Approximation de Born-Oppenheimer	7
I.3. Méthode pour la résolution du problème électronique	9
I.3.1. Méthode de Hartree-Fock	10
I.3.2. Fonctions atomiques de base utilisées dans l'approximation LCAO	13
I.3.3. Méthodes post Hartree-Fock: traitement de la corrélation électronique	15
I.3.3.1. Méthodes à référence unique	16
A. Approche perturbative de Møller-Plesset.....	16
B. Méthodes d'interaction de configurations	17
C. Méthode Coupled-Cluster	18
I.3.3.2. Méthodes multiréférencielles.....	19
A. Méthode CASSCF.....	20
B. Méthode MR-SDCI	20
C. Méthode CASPT2	21
I.3.4. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	21
I.3.4.1. Fondements de la théorie	21
I.3.4.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	21
I.3.4.3. Methodologie de Kohn-Sham	23
I.3.4.4. Fonctionnelles utilisées en DFT.....	24
I-3-5 Traitement des effets relativistes.....	27
I.3 .5.1 Equation de Dirac	27
I .3.5.2 Développement de Pauli { Approximation régulière d'ordre zéro (ZORA).....	29
A. Pseudopotentiels atomiques	30
B. Séparation cœur-valence (approximation du cœur gelé)	31

C. Potentiels modèles	33
I.3.5.3 Pseudopotentiels	33
1.3.5.4. Effets relativistes	35
A. Traitement du couplage spin orbite	36
Conclusion du chapitre I	38
Références	39
Chapitre II: Méthodologie théorique pour le calcul des propriétés spectroscopiques et couplage spin orbite	42
II.1 Introduction	43
II.2. Potentiel harmonique.....	43
II.2.1. Energie de vibration (oscillateur harmonique)	43
II.2.2. Energie de rotation (rotateur rigide)	45
II.3. Potentiel anharmonique	46
II.3.1.Energie de vibration (oscillateur anharmonique).....	47
II.3.2. Energie de rotation (rotateur non rigide)	48
II.4. Calcul du couplage spin orbite	50
II.4.1. Approches computationnelles.....	50
II.4.1.1. Hamiltonien effectif spin orbite de la couche de valence	54
II.4.1.2. Etapes de calcul computationnel	55
Références	57
Chapitre III: Détermination des propriétés spectroscopiques des états électroniques excités de WC et WC ⁺	58
III.1 Introduction.....	59
III.2 Méthodologie	60
III.3 Résultats	62
IV3.1Calcul des énergies de transition de W, W ⁺ , C et C ⁺	62
IV3.2 Première potentiel ionisation IE1 de W	66
III.3.2 Etats électroniques de WC	67
III.3.3 Spectroscopie de WC	77
III.3.4.2 Courbes d'énergie potentielle de WC après considération du couplage spin orbite.....	81
III.3.4.3 Etats de électroniques de WC ⁺	88
Conclusion du chapitre III.....	90
Références.....	91

Chapitre IV: Détermination des propriétés spectroscopiques des états électroniques excités de WC^{2+} , le premier carbure doublement chargé stable thermodynamiquement	94
IV.1 Introduction.....	96
IV.2 Méthodologie	98
IV.3 Résultats.....	99
IV.3.1 Calcul des énergies de transition de W^{2+}	99
IV.3.2 Deuxième potentiel d'ionisation IE2 de W	100
IV.3.3 Etats électroniques de WC^{2+}	101
IV.3.4 Courbes d'énergie potentielle relativistes de WC^{2+}	104
IV.3.4 deuxième potentiel d'ionisation de WC	112
Conclusion du chapitre IV	114
Références.....	115
Conclusion générale.....	117
ANNEXES	120
Références de l'annexe 2	128

INTRODUCTION GENERALE

La connaissance de la structure des atomes et des molécules est essentiellement due aux études spectroscopiques. Les informations sur les structures moléculaires et sur les interactions des molécules avec leur entourage peuvent être déduites des spectres d'absorption ou d'émission générés par l'interaction de la radiation électromagnétique avec la matière.

La chimie et la physique modernes mettent en jeu des outils très sophistiqués pour pronostiquer les informations structurales et spectroscopiques des molécules. Le calcul des courbes d'énergie potentielle des états électroniques excités par le biais des méthodes de chimie quantique et la détermination des propriétés spectroscopiques des petites molécules par les outils théoriques disponibles, et ses formes cationiques ont été l'objet de plusieurs études [1-2]. Par ailleurs, concernant les molécules refermant un métal de transition ou un métal lourd, ses courbes d'énergie potentielle ainsi que leurs propriétés spectroscopiques ont été peu étudiées [3-5].

Les métaux de transition sont caractérisés par la présence de la sous couche **d** incomplète dans leurs structures électroniques. Ces métaux occupent actuellement une place importante dans le domaine technologique, en effet, ils sont largement utilisés pour la fabrication des supraconducteurs, la constitution des alliages, des catalyseurs, ...

Plusieurs dizaines d'années de développement pour produire un certain nombre de complexes métalliques (carbures, nitrures, oxydes, hydrures...) [6-11]. Ces matériaux sont bien adaptés pour une grande variété d'applications industrielles. Les progrès connus au niveau de composition des matériaux et au niveau de fabrication ont permis aux producteurs d'affiner les propriétés pour des performances optimales à des utilisations spécifiques.

Le carbure de tungstène est considéré parmi les carbures qui ont attiré à la fois des chimistes théoriciens et expérimentateurs par raison de ses propriétés physico chimiques importantes tels que : forte dureté, conductivité élevée, point de fusion élevé...

L'étude quantique des états électroniques excités ainsi que la détermination théorique des propriétés spectroscopiques de la molécule carbure de tungstène WC et ses formes cationiques font un sujet de choix pour les travaux de cette thèse en cotutelle.

Les outils actuels ab initio de la chimie quantique sont des moyens précieux pour la prédiction et l'interprétation de résultats expérimentaux ou de mesures astrophysiques et atmosphériques [11].

Au cours de ces dernières décennies ces techniques ont connu des développements importants. Les progrès en matière de calcul d'interaction de configurations de grande taille permettent d'inclure une grande partie de l'énergie de corrélation électronique. Le temps de calcul et la taille des mémoires restent cependant des limites importantes qui ne permettent pas d'effectuer des interactions de configurations totales dans une base suffisamment grande pour contenir la physique des systèmes étudiés au-delà de petites molécules. Ce qui conduit à l'utilisation des méthodes moins coûteuses (i.e.: les méthodes des perturbations, les interactions de configurations tronquées et le Coupled Cluster) permettant d'inclure une partie de la corrélation électronique à un coût moins élevé en temps de calcul.

L'objectif principal de ce travail consiste à l'étude quantique du carbure de tungstène neutre et ionisé par le biais des méthodes d'interaction de configuration pour déterminer les courbes d'énergie potentielle tenant compte des effets de couplage spin orbite. Les propriétés spectroscopiques sont aussi déterminées.

Ce manuscrit de thèse est organisé comme suit :

- Le premier chapitre aura pour objectif de rappeler les méthodes ab initio de chimie quantique y compris les méthodes et les approximations utilisées dans ce présent travail.
- La première partie du deuxième chapitre sera consacrée à la présentation des formules des constantes spectroscopiques et aspects énergétiques des oscillateurs harmonique et anharmonique et outil théorique pour la résolution de l'équation de Schrödinger nucléaire sont présentés. La seconde partie du chapitre traitera les différentes étapes pour le calcul du couplage spin orbite.
- Le troisième chapitre aura pour objectif la présentation des résultats de calcul quantique des énergies des états électroniques de tungstène W et de carbone C et ses formes ionisées W^+ et C^+ et les courbes d'énergie potentielle des états électroniques de WC et de WC^+ ainsi que les propriétés spectroscopiques de ces états électroniques.

-
- Le quatrième chapitre discutera la stabilité de WC^{2+} comme premier carbure doublement chargé qui est trouvé stable thermodynamiquement.

Dans ce chapitre, nous avons présenté une étude récente sur la caractérisation de dication WC^{2+} en la phase gazeuse. A notre connaissance aucun travail théorique n'a été fait sur ce dication. Notre étude a été basée sur la détermination quantique des courbes d'énergie potentielle des états excités de la molécule WC^{2+} . Ce chapitre a fait l'objet de notre premier article publié dans le journal Physical Chemistry Chemical Physics.

- Finalement une conclusion et des perspectives sont présentées, aussi bien que deux annexes.

En profitant de notre savoir faire acquis lors de l'étude quantique du système WC, dans l'annexe 1 de cette thèse nous avons essayé de reproduire cette analyse computationnelle sur un autre système similaire : l'oxyde de tungstène WO par détermination quantique des courbes d'énergie potentielle des états excités de ce système et de son dication WO^{2+} , puis nous avons proposé les constantes spectroscopiques calculées théoriquement pour ses états électroniques.

L'annexe 2 a été consacré pour la description de MOLPRO et la base pseudopotentiel corrélation cohérente augmentée de valence polarisée de qualité 5 zêta aug-cc-pV5Z (-PP) employés dans ce travail.

REFERENCES

- [1] V. Brites, D. Hamomoutène et M. Hochlaf, J. Phys. B 41, 045101 (2008).
- [2] S. Ben Yahghlane, M. Hochlaf, J. Phys. B. B 42, 015101 (2009).
- [3] A. T. Benjelloun, A. Daoudi, J. Chem. Phys. 121, 15 (2004).
- [4] A. T. Benjelloun, A. Daoudi, H. Chermette, J. Mol. Phys, 103, 2-3, (2005).
- [5] Adil. Touimi. Benjelloun ; thèse d'Etat ; 'Etude quantique de la réactivité du plomb avec les molécules hydrogénées et oxygénées atmosphériques. Contribution à la compréhension du devenir de ce métal dans l'atmosphère' (2006).
- [6] S.T. Oyama and R. Kieffer. Carbides. In: kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4th Edition, M.E. Howe-Grant, Ed., (John Wiley & Sons, New York,), 481, (1992).
- [7] E. A. Brandes, Ed., Smithells Metals Reference Book, 6th edition (Butterworths, London), (1983).
- [8] L. E. Toth. Transition Metal Carbides and Nitrides, (Academic Press, New York) (1971).
- [9] P. M. McKenna and J. C. Redmond. In: Encyclopedia of Chemical Technology, 2nd edition, (Wiley, New York), p. 75, Vol. 4, (1964).
- [10] D. R. Lide, Ed. Handbook of Chemistry and Physics, 75th edition, (CRC Press, London) (1994).
- [11] H. Cornelius and H. Esser, Archiv Für das Eisenhüttenwesen 8, 125 (1934).

CHAPITRE I

METHODOLOGIE DE CHIMIE QUANTIQUE POUR LA RESOLUTION DE L'EQUATION DE SCHRÖDINGER

I.1. GENERALITES

La chimie quantique concerne le développement et l'utilisation de méthodes basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger [1] décrivant le mouvement des électrons et des noyaux constitutifs de tout système moléculaire. En résolvant l'équation (indépendante du temps):

$$H\Psi = E\Psi \quad (1.1)$$

où H est l'hamiltonien, on obtiendra l'énergie totale E et la fonction d'onde Ψ du système, permet de déterminer toutes les informations sur le système étudié. Il n'est cependant pas possible de résoudre exactement une telle équation et des approximations ont donc dû être introduites dans la théorie quantique proposée dès les années 1920 afin de pouvoir résoudre l'équation de Schrödinger de façon approchée. L'hamiltonien, pour un système à N noyaux et n_e électrons s'écrit en unités atomiques:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{1}{M_A} \cdot \nabla_A^2 + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

où les noyaux sont désignés par A, B et les électrons par k, l .

I.2. APPROXIMATION DE BORN-OPPENHEIMER

En 1927, Born et Oppenheimer [2] ont proposé de simplifier la résolution de l'équation (1.1) en découplant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde Ψ . Cette approximation est basée sur le fait que les électrons se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux, vu que les électrons sont plus légers que les noyaux (environ 1836 fois moindre que celle du proton). Par conséquent, les électrons réagissent quasi instantanément à une modification de la position des noyaux. En d'autres termes, pour une conformation R donnée des noyaux, les propriétés électroniques du système sont obtenues à partir de la partie électronique de la fonction d'onde. Cela revient à résoudre deux équations de Schrödinger, l'une pour la partie électronique, en considérant les noyaux fixes, et l'autre pour la partie nucléaire, avec un potentiel électronique dépendant de R . La fonction d'onde

approchée du système, solution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation de Born-Oppenheimer, peut alors s'écrire sous la forme d'un produit de deux fonctions:

$$\Psi(R, r) = \Psi_e(r, R) \cdot \Psi_N(R) \quad (1.2)$$

où $\Psi_N(R)$ est la fonction d'onde nucléaire, $\Psi_e(r, R)$ est la fonction d'onde électronique correspondant à un jeu de positions R des noyaux figés, r et R étant respectivement les positions des électrons et des noyaux. On peut faire la séparation suivante:

$$H = H_N + H_e(r, R)$$

Opérateur nucléaire:

$$H_N = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{1}{M_A} \nabla_{R_A}^2 + \sum_{A=1}^N \sum_{B=1}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

Opérateur électronique :

$$H_e(r, R) = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^{n_e} \nabla_k^2 + V(r, R)$$

où

$$V(r, R) = -\sum_{k=1}^{n_e} \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{kA}} + \sum_{k=1}^{n_e} \sum_{l=1}^{n_e} \frac{1}{r_{kl}}$$

L'équation de Schrödinger électronique s'écrit:

$$H_e(r, R) \cdot \Psi_e(r, R) = \varepsilon(R) \cdot \Psi_e(r, R) \quad (1.3)$$

La fonction d'onde $\Psi_e(r, R)$ est une fonction propre de l'opérateur électronique H_e avec la valeur propre $\varepsilon(R)$, pour des positions R des noyaux figées. Pour une conformation R donnée, l'énergie totale vaut :

$$U(R) = \varepsilon(R) + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

Cette équation représente l'énergie Born-Oppenheimer du système en fonction des positions R des noyaux immobiles. L'ensemble des conformations R des atomes permet alors de construire une surface d'énergie potentielle. Il s'agit d'une fonction à $3N-6$ variables ($3N-5$ pour les molécules linaires) dont les minima correspondent aux géométries stables de la

molécule. Le minimum de plus basse énergie correspond à la géométrie d'équilibre de la molécule. La détermination de $U(R)$ et de ses dérivées première et seconde permet de localiser des points stationnaires sur la surface de potentiel. La connaissance de la fonction d'onde électronique permet de calculer des propriétés telles que le moment dipolaire et la polarisabilité dipolaire statique. Le mouvement des atomes est alors régi par une équation de Schrödinger où le potentiel dépend de l'énergie électronique évaluée à partir de l'équation (1.3).

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{1}{M_A} \nabla_{R_A}^2 + U(R) \right] \Psi_N(R) = E_N \Psi_N(R) \quad (1.4)$$

$U(R)$ joue le rôle d'une énergie potentielle pour le mouvement des noyaux. Connaissant $U(R)$, on peut résoudre l'équation nucléaire et avoir accès aux constantes de force du système et donc à ses fréquences de vibration. Les méthodes de calculs présentées brièvement dans ce chapitre se placent toutes dans l'approximation de Born-Oppenheimer.

I.3. METHODE POUR LA RESOLUTION DU PROBLEME ELECTRONIQUE

La fonction d'onde électronique Ψ_e (que nous désignerons dorénavant uniquement par la lettre Ψ) est une fonction des coordonnées de tous les électrons du système. L'approximation orbitale, introduite par Hartree en 1928 [3], et qui est utilisée dans toutes les méthodes qui suivent, consiste à écrire la fonction multiélectronique $\Psi(1,2,\dots,n_e)$ en un produit de n_e spin-orbitales monoélectroniques supposées normalisées (Hartree). Cette situation correspond physiquement à un modèle de particules indépendantes. La forme la plus simple est :

$$\Psi = \varphi_1(1) \cdot \varphi_2(2) \cdot \varphi_3(3) \dots \varphi_{n_e}(n_e) \quad (1.5)$$

Où chaque spin-orbitale φ_i est le produit d'une fonction d'espace ϕ_i et d'une fonction de spin.

$$\phi_i(r_i, s_i) = \phi_i(r_i) \eta(s_i)$$

La fonction de spin n'admet que 2 formes, notées α pour $m_s = \frac{1}{2}$ et β pour $m_s = -\frac{1}{2}$

On adopte souvent la notation suivante pour une spin-orbitale:

$$\phi_i \alpha = \phi_i \text{ et } \phi_i \beta = \bar{\phi}_i$$

Hartree et Fock ont généralisé le concept en montrant que le principe d'exclusion de Pauli (qui impose à deux électrons de ne pas pouvoir occuper la même spin-orbitale) est respecté si on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant construit à partir de n_e spin-orbitales [4]. On obtient alors ce qui est connu sous le nom de « déterminant de Slater » :

$$\Psi(1,2, \dots, n_e) = \frac{1}{\sqrt{n_e!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_2(1) & \dots & \varphi_n(1) \\ \varphi_1(2) & \varphi_2(2) & \dots & \varphi_n(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_1(n) & \varphi_2(n) & \dots & \varphi_n(n) \end{vmatrix} \quad (1.6)$$

La forme déterminantale de la fonction d'onde respecte le principe de Pauli : l'inversion de deux électrons correspond à la permutation de deux lignes (ou de deux colonnes), ce qui a pour effet de changer le signe du déterminant. Les spin-orbitales φ_i doivent, d'autre part, être différentes les unes des autres, car dans le cas contraire, le déterminant s'annule. Les spins-orbitales sont déterminées en résolvant l'équation (1.3) sur la base des fonctions (1.6) en utilisant le principe variationnel. Le problème consiste dès lors à rechercher les spin-orbitales qui conduisent à l'énergie la plus basse possible pour le système. Ce but est atteint en utilisant la méthode auto-cohérente de Hartree-Fock.

I.3.1. Méthode de Hartree-Fock

Dans la méthode Hartree-Fock, nous résolvons l'équation électronique de Schrödinger en minimisant l'énergie évaluée sur la base d'un déterminant de Slater. L'énergie moyenne du système, définie par :

$$E_e = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$$

où Ψ est un déterminant de Slater.

Cette énergie s'obtient à partir des déterminants de Slater. Pour un système à couches fermées contenant $2n$ électrons, on obtient:

$$E_e = 2 \sum_{i=1}^n h_{ii} + \sum_i^n \sum_j^n (2I_{ii} - K_{ij}) \quad (1.7)$$

où :

$$\begin{aligned} H_{ii} &= \int \phi_i^*(\mathbf{r}) H \phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ J_{ij} &= \iint \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_j^*(\mathbf{r}') \frac{1}{r_{\mathbf{r}\mathbf{r}'}} \phi_i(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\ K_{ij} &= \iint \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i^*(\mathbf{r}') \frac{1}{r_{\mathbf{r}\mathbf{r}'}} \phi_i(\mathbf{r}') \phi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \end{aligned} \quad (1.8)$$

Les intégrales J_{ij} et K_{ij} sont respectivement appelées intégrales de Coulomb et intégrales d'échange. L'intégrale de Coulomb a un équivalent en mécanique classique, alors que l'intégrale d'échange provient de l'indiscernabilité des électrons. Les intégrales de Coulomb et d'échange prennent en compte les interactions entre électrons. J_{ij} représente l'interaction coulombienne moyenne entre deux électrons situés dans les orbitales ϕ_i et ϕ_j , respectivement. L'intégrale d'échange K_{ij} est non nulle seulement si les deux orbitales ϕ_i et ϕ_j sont associées à la même partie de spin. Lorsque les spins sont identiques, K_{ij} apparaît comme une correction à J_{ij} . Le calcul des éléments de matrice h_{ii} , J_{ij} et K_{ij} nécessite la connaissance des orbitales ϕ_i . Celles-ci sont déterminées en même temps que l'énergie en utilisant le principe variationnel. Fock et Slater ont développé de façon simultanée et indépendante, ce qui est maintenant connu sous le nom d'équations de Hartree-Fock. Etant donnée une fonction onde d'essai ψ' normée à l'unité, sous la forme d'un déterminant de Slater, le principe variationnel permet d'écrire:

$$E' = \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle \geq E_0$$

où E_0 est l'énergie exacte $\langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle$, ψ' normée à l'unité. La « meilleure » fonction d'onde de type déterminant de Slater sera donc obtenue en faisant varier tous les paramètres qu'elle contient, jusqu'à ce que l'on obtienne l'énergie la plus basse. Cela revient à minimiser la quantité $\langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle$ en conservant la condition de normalisation de la fonction d'onde soit $\langle \psi' | \psi' \rangle = 1$. Le problème revient alors à faire une minimisation avec contrainte que l'on résout par la méthode des « multiplicateurs de Lagrange ». Appliqué au problème de la recherche des orbitales conduisant à l'énergie minimale avec conservation de la norme. Le procédé conduit aux « équations de Hartree-Fock »:

$$\left[h(1) + \sum_j 2J_j(1) - K_j(1) \right] \phi_i(1) = \sum_{j=1}^n \varepsilon_{ij} \phi_j(1), \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (1.10)$$

où les ε_{ij} sont les multiplicateurs de Lagrange et :

$$\begin{aligned} h(1) &= -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \\ J_j(1)\phi_i(1) &= \left\{ \int \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(2) d\tau_2 \right\} \phi_i(1) \\ K_j(1)\phi_i(1) &= \left\{ \int \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(2) d\tau_2 \right\} \phi_j(1) \end{aligned} \quad (1.11)$$

$h(1)$ est l'opérateur monoélectronique défini par la relation (1.8), il prend en compte l'opérateur cinétique de l'électron « 1 » et le potentiel d'interaction avec les noyaux A. Les opérateurs J et K sont définis en (1.11) par leur action sur une orbitale. Par une transformation orthogonale unitaire des ϕ_i , on transforme la matrice des multiplicateurs de Lagrange (ε_{ij}) en une forme diagonale. L'équation (1.10) prend alors la forme d'un problème aux valeurs propres:

$$F(1)\phi'_i(1) = \varepsilon_i \phi'_i(1) \quad (1.12)$$

où $F(1)$ est l'opérateur monoélectronique de Fock donné par:

$$F(1) = h(1) + \sum_j [2J_j(1) - K_j(1)] \quad (1.13)$$

et ε_i est l'énergie correspondant à l'orbitale ϕ'_i . L'opérateur de Fock est invariant par rapport à une transformation unitaire appliquée aux orbitales constitutives d'un déterminant de Slater donc dans l'équation (1.12) il est bâti sur les orbitales ϕ_i . On l'exprime en fonction des solutions ϕ_i que l'on cherche. On se trouve donc en présence d'un ensemble de n équations monoélectroniques non linéaires qu'il faudra résoudre par un processus itératif.

A partir d'un jeu d'orbitales d'essai on construit l'opérateur :

$$\left[h(1) + \sum_j 2J_j(1) - K_j(1) \right]$$

On résout l'équation (1.12) avec cet opérateur, on déduit un nouveau jeu de fonctions ϕ_i , à partir duquel on calcule à nouveau l'opérateur et ainsi de suite jusqu'à la convergence : c'est à-dire lorsque le jeu d'orbitales obtenu est très proche du jeu d'orbitales qui a permis de l'obtenir. Ce processus est nommé auto-cohérent (ou self-consistent). Pour les cas

moléculaires on résout de manière approchée les équations de Hartree- Fock en choisissant pour orbitales moléculaires des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques. C'est l'approximation LCAO (**L**inear **C**ombinations of **A**tomical **O**rbitals) qui consiste à choisir un jeu limité d'orbitales atomiques (OA) χ_μ qui constituera une base sur laquelle seront développées les orbitales moléculaires ϕ . Pour résoudre les équations de Hartree-Fock pour des molécules, dans l'approximation LCAO, Roothaan [5] a démontré que, les équations intégral-différentielles peuvent alors être transformées en un système d'équations algébriques et peuvent ainsi être résolues en utilisant la méthode matricielle habituelle de résolution des problèmes aux valeurs propres. Il s'agit des équations de Hartree-Fock Roothaan.

En posant :

$$\phi_i = \sum_{\mu} C_{i\mu} \chi_{\mu}$$

et en reportant dans l'équation de Hartree-Fock on obtient :

$$[F_{\mu\nu} - \varepsilon_i \cdot S_{\mu\nu}] \cdot [C_i] = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n$$

où $F_{\mu\nu}$ est la matrice de l'opérateur de Fock définie en (1.12) et $S_{\mu\nu}$ est la matrice de recouvrement, toutes les deux sont bâties sur les orbitales atomiques χ . Par convention les OAs sont centrées sur les atomes (d'où leur nom) et le symbole μ correspond à l'atome sur lequel se trouve l'orbitale χ . Avec une base atomique, on évalue les éléments de matrice $S_{\mu\nu}$ et $F_{\mu\nu}$. Puis on diagonalise la matrice $[F_{\mu\nu} - \varepsilon_i \cdot S_{\mu\nu}]$, ce qui nous donne un jeu de coefficients $C_{i\mu}$ à partir desquels on évaluera à nouveau les éléments de matrice de J et K. On répète le procédé itérativement jusqu'à la convergence. Pour initialiser le procédé c'est-à-dire avoir un jeu initial de coefficients $C_{\mu i}$ on diagonalise la matrice $[h_{\mu\nu} - \varepsilon_i \cdot S_{\mu\nu}]$

I.3.2. Fonctions atomiques de base utilisées dans l'approximation LCAO

Le choix de la base de fonctions représentant les orbitales atomiques est important car il influence tant la précision des résultats obtenus que les temps de calculs. Deux types de fonctions sont en général utilisés pour décrire les orbitales atomiques. Tout d'abord par analogie avec les OA de l'hydrogène

$$|n, m, l\rangle = N Y_{lm}(\theta, \vartheta) P(r)^{n-1} \exp\left(-\frac{2r}{na_0}\right)$$

où P est un polynôme en r et l'harmonique sphérique Y_{lm} est la fonction angulaire, Slater proposa d'utiliser des fonctions (STO : Slater type orbital) de la forme :

$$Y_{lm} N r^{n-1} e^{-\xi r}$$

Cependant, ce type de fonction rend difficile le calcul des intégrales biélectroniques lorsque plus de deux atomes sont présents. Pour les systèmes polyatomiques, on utilise plus généralement des fonctions gaussiennes ($e^{-\zeta r^2}$) pour lesquelles le calcul des intégrales biélectroniques multicentriques est « simple ». Ces fonctions gaussiennes ont un comportement différent des fonctions de Slater : elles décroissent plus vite quand on s'éloigne du noyau, et n'ont pas le bon comportement pour $r = 0$ (par exemple, leur dérivée est nulle). Il faut plusieurs gaussiennes pour représenter une fonction de type Slater; en général une combinaison linéaire d'au moins trois gaussiennes. On parle alors de base STO-3G, orbitales de Slater « approximées » par 3 gaussiennes. On distingue plusieurs dimensions de bases d'orbitales atomiques. Pour les **bases minimales** on prend en compte les orbitales atomiques qui sont effectivement occupées à l'état fondamental de l'atome en y ajoutant les orbitales inoccupées de la couche de valence. Chaque orbitale n'est décrite que par une seule fonction (pour le carbone en base minimale: 2 orbitales « s » et 1 orbitale « p »). Les **bases étendues** sont construites à partir de la base minimale, où chaque orbitale est décrite par deux (ou plusieurs) fonctions, à laquelle sont ajoutées un certain nombre d'orbitales excitées (au-delà de la couche de valence) des différents atomes; celles-ci sont appelées orbitales de polarisation (ex : pour l'hydrogène: $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$). Les **bases de valence** ne comprennent quant à elles que les orbitales de la couche de valence de chaque atome et en général une seule fonction de base par orbitale. Les électrons des couches internes (dits électrons de coeur) ne sont pas décrits explicitement dans ce type de base, mais un potentiel reproduit leur effet (méthodes de potentiel modèle ou pseudopotentiel). On utilise fréquemment des bases de gaussiennes contractées, une gaussienne contractée étant une combinaison linéaire de gaussiennes primitives. On a alors des bases notées conventionnellement K-L1G où une orbitale atomique des couches internes est représentée par une seule gaussienne résultant de la contraction de K primitives, une orbitale de valence est représentée par la contraction de L gaussiennes primitives plus une orbitale diffuse. On a ainsi des bases 4-31G, 6-31G, De nombreuses autres bases de ce type sont disponibles, elles sont améliorées par divers ajouts de fonctions diffuses : ex. 6-311G*(d+p),...

I.3.3. Méthodes post Hartree-Fock: traitement de la corrélation électronique

Dans la théorie Hartree-Fock, valable uniquement pour l'état fondamental (ou l'état de plus basse énergie pour une symétrie donnée) à cause de son caractère variationnel, l'énergie la plus basse pouvant être obtenue est l'énergie Hartree-Fock, notée E_{HF} . Or, cette théorie est approximative; elle prend en compte de façon moyenne la répulsion électronique. Les électrons de spin opposés (particulièrement ceux situés dans des orbitales ayant des parties spatiales similaires) exercent, en effet, les uns sur les autres des forces répulsives dépendant de leurs positions instantanées. Or, dans le modèle de Hartree-Fock, cet effet est en partie négligé puisque l'on suppose que chaque électron se trouve dans le champ moyen créé par tous les autres. La contribution à l'énergie totale de cette interaction électronique d'origine quantique est faible, mais elle devient importante lorsque de petites différences d'énergie sont en jeu. Elle est, en particulier, souvent capitale pour la formation d'une liaison chimique. La prise en compte des effets de corrélation peut se révéler essentielle pour l'obtention de certaines propriétés atomiques ou moléculaires. Löwdin [6], a défini l'énergie de corrélation d'un système comme étant la différence entre l'énergie Hartree-Fock et l'énergie « exacte » non-relativiste du système :

$$E_{\text{corrélation}} = E_{\text{exacte}} - E_{HF}$$

La recherche des fonctions d'onde dans ce cas est plus compliquée que dans le cas Hartree-Fock, et pour ce faire, plusieurs méthodes ont été proposées. En général la fonction d'onde HF ne décrit pas correctement le comportement des électrons à proximité du noyau et surestime la probabilité de trouver deux électrons proches l'un de l'autre. Ces effets de corrélation à courte distance sont dus au trou de Coulomb [7] et l'énergie de corrélation qui en découle est dite, « corrélation dynamique ». Les effets de corrélation à longue distance contribuent, quant à eux, à l'énergie de « corrélation non dynamique » (ou statique) et à cause de ces effets, les calculs HF ont tendance à sous-estimer les longueurs de liaison. Lorsque ces effets sont faibles, la fonction d'onde HF fournit une bonne description du système et pour évaluer l'énergie de corrélation, des méthodes post-HF dites « à référence unique » basées sur un seul déterminant, (déterminant de Slater obtenu en Hartree-Fock), suffisent. Cette situation est celle de beaucoup de systèmes dans l'état fondamental proche de l'équilibre. Par contre, dans les autres situations, la description mono-déterminantale du système est insuffisante (états excités, molécules proches de la dissociation ou états électroniquement quasi-

dégénérés). Dès lors, il faut utiliser des méthodes post-HF dites « à multiréférences » (MCSCF, MRCI) dans lesquelles plusieurs déterminants de Slater sont considérés.

1.3.3.1. Méthodes à référence unique

A. Approche perturbative de Møller-Plesset

La méthode de perturbation due à Møller-Plesset [8], est basée sur la théorie des perturbations et est généralement notée MP_n , n étant un entier représentant l'ordre la théorie de la perturbation considéré qui varie généralement de 2 à 6. Cette méthode est une adaptation aux systèmes polyélectroniques de la théorie, plus générale, développée par Rayleigh et Schrödinger et connue sous le nom de théorie des perturbations à plusieurs corps (MBPT Many Body Perturbation Theory). Cette méthode consiste à écrire l'hamiltonien, la fonction d'onde et l'énergie du système étudié sous la forme d'une somme d'un terme d'ordre zéro et de termes de perturbation de différents ordres. L'opérateur hamiltonien d'ordre zéro considéré est la somme des opérateurs monoélectroniques de Fock, soit :

$$H_0 = \sum_{i=1}^N F(i)$$

H étant l'hamiltonien du système à N électrons, l'opérateur de perturbation V s'écrit :

$$V = H - H^0$$

Dans ce cas, les déterminants mono-excités n'interagissent pas avec la fonction d'onde d'ordre zéro 0 (propriété connue sous le nom de théorème de Brillouin). La somme des énergies à l'ordre 0 et à l'ordre 1 est égale à l'énergie Hartree-Fock :

$$E_0^0 + E_0^1 = \langle 0|H|0 \rangle + \langle 0|V|0 \rangle = E_{HF}$$

Les corrections dues à l'énergie de corrélation sont données par les termes d'ordre supérieur si bien que l'énergie Moller-Plesset à l'ordre n s'écrit :

$$E_{MPn} = E_{HF} + \sum_{p=2}^n E_0^p$$

En notant α les états propres de H^0 avec les valeurs propres E_α^0 , la contribution à l'ordre 2 s'écrit :

$$E_0^2 = \sum_{\alpha \neq 0} \frac{|\langle 0|V|\alpha \rangle|^2}{E_0^0 - E_\alpha^0}$$

Où seuls les déterminants α correspondant aux doubles excitations par rapport à l'état de référence Hartree-Fock apportent une contribution non nulle. La perturbation la plus couramment utilisée est la perturbation au deuxième ordre. Elle est connue sous le nom de « MP2 ». Cette méthode permet de prendre en compte une grande partie de l'énergie de corrélation. Elle est perturbative et est basée sur une référence unique (la fonction d'onde de Hartree-Fock). Il faut noter que les énergies calculées par la méthode de Møller-Plesset peuvent être trouvées inférieures à l'énergie exacte du système du fait du caractère perturbatif de la méthode. Cette méthode est très efficace et nécessite dans la pratique des temps de calculs acceptables.

B. Méthodes d'interaction de configurations

Dans la méthode d'Interaction de Configurations (ou CI pour *Configuration Interaction*), la fonction d'onde d'essai est écrite comme une combinaison linéaire de déterminants de Slater dont les coefficients sont obtenus en minimisant l'énergie, elle est donc variationnelle. En écrivant :

$$\Psi = C_0 \Psi_0 + \sum_{i,\mu} C_i^\mu \Psi_i^\mu + \sum_{i,j,\mu,\nu} C_{i,j}^{\mu,\nu} \Psi_{i,j}^{\mu,\nu} + \dots$$

où Ψ_0 est le déterminant HF de référence, Ψ_i^μ et $\Psi_{i,j}^{\mu,\nu}$ sont respectivement les déterminants Hartree-Fock où un électron est excité (simple excitation) ou 2 électrons sont excités (double excitation), ainsi de suite (triple, quadruple, ... excitation). Les électrons des orbitales occupées i et j sont excités dans les orbitales non occupées virtuelles μ et ν . Ce type de calcul est appelé full CI ou IC complète dans la limite d'une base donnée. Les OM utilisées pour construire les déterminants de Slater excités proviennent d'un calcul HF et sont gardées fixes. Le principal problème de ces calculs est l'augmentation de type factorielle avec la taille de la base atomique, du nombre de déterminants à prendre en compte dans les calculs. Par exemple, dans le cas de la molécule d'eau, il faut approximativement 30×10^6 déterminants avec une

base 6-31G(d) et 106×10^9 avec une base 6-311G (2d,2p). Ce type de calcul (IC complète) est donc limité à de petites molécules et/ou à des calculs-références. Un moyen de réduire la taille de ce calcul est de tronquer les excitations en ne prenant en compte par exemple, que les doubles excitations CID, (Configuration Interaction Doubles) ou les simples et doubles excitations CISD (Configuration Interaction Singles and Doubles). La description du système peut être améliorée en incluant les excitations triples, quadruples, menant ainsi aux calculs CISDT, CISDTQ. L'inclusion de ces dernières excitations augmente considérablement le coût computationnel du calcul. Ces 2 derniers calculs ne seront donc appliqués qu'à de petites molécules. Il faut noter que lorsque l'on tronque un calcul IC, on perd la cohérence de taille (size-consistency), capitale pour les calculs à la dissociation.

C. Méthode Coupled-Cluster

Introduit il y a une quarantaine d'années par Coster et Kummel [9] puis par Čížek et al. [10], la théorie dite « Coupled-Cluster », est actuellement une des méthodes les plus performantes pour le calcul des états fondamentaux mono-configurationnelles. L'idée est d'inclure dans la fonction d'onde, les configurations excitées non plus par simple combinaison linéaire, comme pour l'interaction de configurations, mais par le biais d'une forme exponentielle de la fonction d'essai définie ainsi :

$$\Psi_{CC} = e^{\hat{T}} \Psi_0$$

T est défini comme la somme des opérateurs d'excitation $T = T_1 + T_2 + T_3 + \dots + T_N$ tel que :

$$T_1 = \sum_{i,\mu} t_{ij}^{\mu} a_{\mu}^{\dagger} a_i$$

$$T_2 = \sum_{i,j} \sum_{v,\mu} t_{ij}^{\mu\nu} a_{\mu}^{\dagger} a_j a_{\nu}^{\dagger} a_i \dots$$

et Ψ_0 est un déterminant de référence qui est choisi suivant le contexte physique mais dans les calculs de chimie quantique on prend souvent le déterminant de référence Hartree-Fock.

$T_1, T_2, T_3, \dots, T_N$, sont appliqués à la fonction Ψ et génèrent respectivement des déterminants mono-excités, bi-excités, tri-excités et N-excités. Cet opérateur T permet donc de générer tous états excités possibles ; dans la pratique, on limite généralement le nombre d'opérateurs dans le développement. En pratique on s'arrêtera à un niveau donné d'excitation, la troncature par exemple à l'ordre deux tient compte des doubles excitations. On montre que par un

développement de Taylor de l'exponentielle e^T , on retrouve l'expression de la fonction d'onde comme une combinaison linéaire de déterminants de Slater comme dans l'interaction de configurations. Dans le cas le plus fréquent où l'on se limite à T_1+T_2 , la méthode porte le nom de « Coupled Cluster with Single excitations and Double excitations » (CCSD). Un raffinement supplémentaire, très employé, est apporté par la théorie de perturbations, qui permet d'inclure ainsi l'effet des triples excitations. On parle dans ce cas de la méthode « Coupled Cluster with Single excitations and Double with approximate Triple excitations » (CCSD(T)) [11].

Pour ce cas,

$$\psi = \left[1 + T_1 + T_2 + T_3 + \frac{1}{2}(T_1 + T_2 + T_3)^2 + \frac{1}{6}(T_1 + T_2 + T_3)^3 \right] \phi$$

La méthode Coupled-Cluster, même limitée à CCSD(T), donne généralement des résultats plus précis que les méthodes abordées précédemment, mais elle présente quelques inconvénients. Tout d'abord, les calculs sont très coûteux en temps, et par conséquent la méthode est difficilement utilisable pour de grands systèmes. D'autre part, la méthode est basée sur un développement à une seule référence de la fonction d'onde. Par conséquent, les états qui doivent être construits à partir de plusieurs références ne sont pas correctement traités. Pour pallier cette lacune, plusieurs approches multiréférences (MRCC) dans ce type de méthode, ont été développées ces dernières années.[12]

1.3.3.2. Méthodes multiréférencielles

Dans la théorie MCSCF, la fonction d'onde s'écrit comme une combinaison linéaire de déterminants, on obtient grâce au principe variationnel les coefficients du développement ainsi que la forme des orbitales moléculaires des différentes configurations en variant les coefficients C_{ir} des orbitales moléculaires dans la base. Le problème majeur des méthodes MCSCF est de sélectionner les configurations nécessaires à une bonne description du système, c-à-d choisir l'espace des références. Une des approches les plus populaires est l'approche du CASSCF.

A. Méthode CASSCF

Avec la méthode « Complete Active Space Self-Consistent Field » [13], les orbitales moléculaires sont réparties en trois groupes : inactives, actives et virtuelles. Les orbitales inactives sont toujours doublement occupées, tandis que les virtuelles sont toujours vacantes. Les orbitales restantes forment l'espace actif complet : elles se partagent, de toutes les manières possibles, un nombre donné d'électrons, et sont donc tour à tour remplies, à demi remplies ou vides. Un grand nombre de déterminants est ainsi généré, à partir desquels des combinaisons linéaires sont formées, appelées « configuration state functions CSFs », qui respectent la symétrie spatiale et la multiplicité de spin de l'état étudié. La fonction d'onde CASSCF est une combinaison linéaire de ces configurations. Le choix de ces dernières, souvent difficile à effectuer à priori avec une méthode multi-référentielle, est donc ici remplacé par le choix des orbitales actives, plus simple à appréhender du point de vue chimique. Pendant le processus variationnel de minimisation de l'énergie, les coefficients des configurations sont optimisés, en plus de ceux des orbitales moléculaires : il s'agit donc d'une interaction de configurations totale, à l'intérieur de l'espace actif. Pour aboutir à une description équilibrée de plusieurs états électroniques, il est d'usage de procéder à des calculs moyennés. C'est-à-dire que les fonctions d'ondes de ces états sont évaluées comme les différentes racines d'une même diagonalisation, elles partagent alors un jeu unique d'orbitales moléculaires, et ne diffèrent donc que par les coefficients des configurations.

B. Méthode MR-SDCI

Une interaction de configurations tronquée aux simples et doubles excitations est effectuée avec la méthode multiréférence simples et doubles excitations, à partir d'un petit nombre de références. Ces références peuvent être générées en définissant un espace actif complet, mais elles sont en général choisies une à une, en sélectionnant les configurations contribuant le plus à la fonction d'onde CASSCF dans un premier temps, puis en ajoutant par exemple celles dont le poids dépasse un seuil donné. Une technique plus subtile consiste par exemple à choisir, par un traitement perturbatif, les références qui contribuent le plus à l'énergie de corrélation, par le jeu des simples et doubles excitations. L'un des principaux inconvénients de cette méthode est son coût élevé. En pratique, le nombre de références reste donc limité, et il faut geler certaines orbitales. Pour remédier en partie au second inconvénient, dû à la troncature de l'interaction de configurations, certaines solutions existent, telle la correction acp[14]. Notons que le formalisme MRCI est similaire à celui d'un calcul

d'IC. Mais la fonction d'onde Hartree-Fock de référence de l'IC est remplacée dans un calcul MRCI par une fonction de type MCSCF. Le plus souvent, on choisit une fonction de type CASSCF.

C. Méthode CASPT2

La méthode « Complete Active Space Second Order Perturbation Theory » est une alternative perturbative à l'interaction de configurations [15]. Elle est plus rapide et quasi « size-extensive ». La fonction d'onde au premier ordre et l'énergie au second ordre de perturbation sont évaluées à partir de la fonction d'onde CASSCF. La méthode CASSCF/CASPT2 a fait ses preuves pour ce qui est de l'étude des états excités des complexes des métaux de transition. Pour obtenir des résultats pertinents, il faut que la fonction d'onde à l'ordre zéro soit d'une qualité suffisante : tous les effets de corrélation non-dynamique doivent être pris en compte au niveau CASSCF, la perturbation ne servant qu'à ajouter la corrélation dynamique manquante.

I.3.4. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

I.3.4.1. Fondements de la théorie

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur le postulat proposé à l'origine par Thomas [16] et Fermi [17] selon lequel les propriétés électroniques d'un système peuvent être décrites en terme de fonctionnelles de la densité électronique, en appliquant localement des relations appropriées à un système électronique homogène [18]. Hohenberg et Kohn, en 1964 [18], ont repris la théorie de Thomas-Fermi et ont montré qu'il existe une fonctionnelle de l'énergie $E[\rho(\mathbf{R})]$ associée à un principe variationnel, ce qui a permis de jeter les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Des applications pratiques ont ensuite été possibles grâce aux travaux de Kohn et Sham (KS) [19] qui ont proposé, en 1965, un ensemble d'équations monoélectroniques analogues aux équations de Hartree-Fock à partir desquelles il est en principe possible d'obtenir la densité électronique d'un système et donc son énergie totale.

I.3.4.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Dans un système électronique, le nombre d'électrons par unité de volume, dans un état donné, est appelée la densité électronique pour cet état. Cette quantité est désignée par $\rho(\mathbf{r})$ et sa formule, en termes de ρ , pour l'électron 1, est:

$$\rho(r_1) = \int \dots \int |\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)|^2 dr_2 dr_3 \dots dr_N$$

La densité électronique possède la propriété suivante:

$$\int \rho_0(r) dr = N$$

où N est le nombre total d'électrons.

Théorème 1 : Hohenberg et Kohn ont prouvé que l'énergie électronique de l'état fondamental E_0 , et toutes les autres propriétés électroniques de l'état fondamental sont uniquement déterminées par la connaissance de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ en chaque point r du volume moléculaire. E_0 est une fonctionnelle de $\rho(\vec{r})$ et est représentée par $E_0[\rho]$ avec $\rho = \rho(\vec{r})$. En pratique, on travaille avec la fonctionnelle $E[\rho]$ écrite sous une forme qui fait intervenir la contribution cinétique T_0 d'un système d'électrons sans interaction entre eux et la contribution coulombienne d'un système classique :

$$E[\rho] = T_0[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} dr dr' + \int \rho(r)v(r)dr + E_{xc}[\rho] \quad (1.14)$$

où $v(r)$ est le potentiel externe contenant les interactions avec les noyaux. La quantité $E_{xc}[\rho]$ est appelée « énergie d'échange-corrélation » et elle contient les effets d'échange et de corrélation, mais aussi les contributions cinétiques et coulombiennes liées à l'interaction entre les électrons.

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] - T_0[\rho] - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} dr dr' \quad (1.15)$$

Théorème 2 : La fonctionnelle de la densité $E[\rho]$ est minimale pour la densité exacte. Donc on peut appliquer le principe variationnel.

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} = 0 \text{ avec } \int \rho d^3 \vec{r} = N$$

L'énergie de l'état fondamental correspond au minimum de la fonctionnelle de la densité.

$$E_0 = \min E[\rho(\vec{r})]$$

Trouver $\rho(\vec{r})$ de façon à ce que E soit minimal revient à un problème d'optimisation avec contrainte. Le calcul de la dérivée, de la fonctionnelle $E[\rho]$, donne l'équation fondamentale de la DFT, qui est une équation de type Euler-Lagrange :

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} = \frac{\delta T_0[\rho]}{\delta \rho} + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + v(r) + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} = \mu \quad (1.16)$$

1.3.4.3. Méthodologie de Kohn-Sham

Kohn et Sham ont élaboré une méthode qui consiste à mettre en parallèle l'équation (1.12) avec l'équation régissant un système d'électrons sans interaction dans un potentiel externe

$v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$:

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} = \frac{\delta T_0[\rho]}{\delta \rho} + v_{\text{eff}}(r) = \mu$$

avec le potentiel effectif v_{eff} :

$$v_{\text{eff}} = v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(r)} = v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + v_{xc}(r) \quad (1.17)$$

où v_{xc} est le potentiel d'échange-corrélation, dérivée fonctionnelle de $E_{xc}[\rho(r)]$ par rapport à $\rho(r)$. L'équation (1.17) est exactement la même que celle de la théorie de Hohenberg et Kohn pour un système d'électrons non-interagissant se déplaçant dans un potentiel effectif de la forme de $v_{\text{eff}}(r)$. En appliquant le principe variationnel, on obtient alors un ensemble d'équations du type Hartree-Fock que l'on résout par un processus itératif :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\text{eff}}(r) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (1.18)$$

La densité électronique est ensuite obtenue par la sommation :

$$\rho(r) = \sum_i^N \sum_s |\Psi_i(r, s)|^2 \quad (1.19)$$

En pratique, on choisit une densité d'essai à partir de laquelle on calcule un potentiel effectif $v_{\text{eff}}(r)$. En injectant $v_{\text{eff}}(r)$ dans l'expression (1.18) on obtient une nouvelle densité électronique (1.19). La convergence est alors atteinte lorsque le potentiel effectif ne varie plus. Ces équations sont analogues à celles obtenues par la méthode de Hartree-Fock, mais contiennent un potentiel local plus général $v_{\text{eff}}(r)$. Les théories quantiques Hartree-Fock et Kohn-Sham conduisent toutes les deux à un système d'équations mono-électroniques à résoudre, mais le formalisme de Kohn-Sham permet néanmoins de tenir compte, de manière intrinsèque, d'une partie de la corrélation électronique (ce que ne fait pas la méthode Hartree-Fock).

1.3.4.4. Fonctionnelles utilisées en DFT

Actuellement les fonctionnelles les plus utilisées en DFT sont choisies parmi trois types.

A. Approximation locale LDA

La difficulté principale dans le développement du formalisme de Kohn-Sham réside dans la construction des fonctionnelles d'échange-corrélation. L'approximation locale dite « LDA » stipule qu'en première approximation, la densité peut être considérée comme étant localement constante. On peut dès lors définir l'énergie d'échange-corrélation de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dr$$

où ε_{xc} est la densité d'énergie d'échange-corrélation. Seule la densité est prise en compte dans la fonctionnelle. Cette approximation découle directement du modèle du gaz homogène d'électrons. Par ailleurs, si l'on partitionne l'énergie d'échange-corrélation en deux (énergie d'échange ε_x et énergie de corrélation ε_c) telle que :

$$\varepsilon_{xc} = \varepsilon_x + \varepsilon_c$$

on peut utiliser l'énergie d'échange proposée par Dirac [20] comme approximation de ε_x

$$K_D[\rho(r)] = C_x \int \rho(r)^{\frac{3}{4}} dr, \text{ avec } C_x = \frac{3}{4} \cdot \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}}$$

Pour l'énergie de corrélation, plusieurs paramétrisations ont été proposées depuis le début des années 1970. Les plus élaborées sont celles de J. P. Perdew et A. Zunger [21], de J. P. Perdew et Y. Wang [22] et de S. H. Vosko et collaborateurs [23]. Dans cette dernière, qui est la plus couramment utilisée aujourd'hui, l'énergie de corrélation est obtenue par interpolation analytique sur une base de données d'énergie de corrélation du gaz uniforme d'électrons issues de calculs de type Monte Carlo quantique effectués par D. M. Ceperley et B. J. Alder [24]. Dans la pratique, l'approximation a tendance à raccourcir les longueurs de liaison dans les molécules et aussi, à surestimer les énergies de liaison. De plus, il est très fréquent que les barrières d'activation des réactions chimiques soient largement sous-estimées. Les fréquences de vibration sont par contre généralement en bon accord avec l'expérience (l'écart étant souvent inférieur à 5 %) [25]. Depuis 1985, d'énormes efforts ont contribué à l'amélioration des fonctionnelles d'échange-corrélation. Ces travaux ont débouché sur une deuxième génération de fonctionnelles prenant en compte l'inhomogénéité de la densité électronique : ces fonctionnelles prennent en compte à la fois, la densité électronique et son gradient.

A. Approximation des gradients généralisés GGA

La densité électronique d'un système n'est, en général, pas uniforme, et peut même varier très rapidement dans l'espace, par exemple, lorsqu'on passe d'une couche électronique à l'autre dans un atome, ou lorsqu'on passe d'un atome à un autre dans une molécule. Dans ces cas l'approximation LDA n'est pas adaptée. La première amélioration que l'on puisse apporter à la méthode LDA consiste donc à exprimer la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation en fonction à la fois, de la densité électronique et de son gradient. La solution consiste alors à réécrire l'expression d'échange-corrélation sous une forme similaire à LDA :

$$E_{xc} = \int \varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho, \nabla \rho) dr$$

où ε_{xc}^{GGA} est la densité d'énergie d'échange-corrélation. La difficulté réside dès lors dans la recherche d'expressions analytiques de ε_{xc}^{GGA} .

De nombreuses fonctionnelles GGA ont été développées, tant pour l'échange que pour la corrélation. Parmi les plus connues et les plus utilisées on peut citer les fonctionnelles d'échange de Becke (B88) [26] et de Perdew et Wang (PW91) [27]. Pour la corrélation, on dispose, entre autres, des fonctionnelles de Perdew (P86) [28], de Lee, Yang et Parr (LYP) [29] et de Perdew et Wang (PW91) [27]. Toutes ces fonctionnelles permettent une amélioration de l'estimation des énergies de liaison dans les molécules, ainsi que des barrières d'énergie par rapport à l'approximation locale LDA.

B. Fonctionnelles « hybrides »

La troisième génération de fonctionnelles est celle des fonctionnelles « hybrides », basées sur le formalisme de la connexion adiabatique [30]. Il s'agit d'utiliser tout ou une partie de l'échange Hartree-Fock dans le formalisme Kohn-Sham. La formule de la connexion adiabatique justifie théoriquement la détermination de l'énergie d'échange HF à partir de l'énergie des orbitales Kohn-Sham. L'utilisation de la partie d'échange HF associée aux fonctionnelles GGA fournit des résultats comparables à ceux de l'approximation des gradients généralisés. La première fonctionnelle de ce type a été proposée par Becke, et contient 50 % d'échange HF ; c'est la fonctionnelle « half and half » [31]. La fonctionnelle hybride actuellement la plus utilisée est celle connue sous l'acronyme B3LYP [32]. Pour la partie échange, elle contient les fonctionnelles d'échange local, d'échange de Becke et d'échange HF. Pour la partie corrélation, elle utilise les fonctionnelles de corrélation locale (VWN) et corrigée du gradient de Lee, Yang et Parr :

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_{xc}^{LSDA} + a_0(E_x^{HF} - \varepsilon_x^D) + a_x(E_x^{B88} - \varepsilon_x^D) + a_c(E_c^{LYP} - E_c^{VWN})$$

où E_x^{B88} est la fonctionnelle d'échange, aussi de type gradient corrigé de Becke. Les valeurs suivantes pour les trois paramètres $a_0=0.20$, $a_x=0.72$ et $a_c=0.81$ ont été déterminées par optimisation des énergies d'atomisation, énergies d'ionisation, affinités électroniques ou protoniques d'un ensemble de molécules tests. Ces paramètres peuvent également être considérés comme des paramètres variationnels. Enfin, de nouveaux travaux sont entrepris afin de développer des nouvelles fonctionnelles *ab initio* sans paramètres, citons la fonctionnelle élaborée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [33], qui s'est montrée très efficace pour les calculs de géométries, de fréquences et d'énergies d'excitation électronique.

I-3-5 Traitement des effets relativistes

Les effets relativistes doivent être considérés pour expliquer l'éclat et la couleur de l'or par exemple. Les énergies d'excitation et d'ionisation des métaux de transition de la quatrième période sont modifiées de quelques dixièmes d'eV par les effets dus à la relativité pris en compte dans les calculs moléculaires. Ainsi, en ce qui concerne les propriétés géométriques et énergétiques, les effets de la relativité sont de moindre importance pour les atomes des trois premiers périodes du tableau périodique. Mais ces effets croissent avec le numéro atomique et concernent surtout les électrons de cœur. Entre autres, on observe comme modifications que les orbitales de types s et p se contractent et sont stabilisées alors que les orbitales de types d et f se dilatent et sont déstabilisées à cause de l'effet d'écrantage du noyau par les couches s et p. En conséquence, au sein des molécules, on observe la stabilisation ou la déstabilisation des orbitales, la contraction ou l'allongement des liaisons, la modification des surfaces de potentiel...

Les effets relativistes dans les méthodes de la chimie quantique peuvent être introduits de différentes manières par rapport aux attentes de précision ou aux types d'atomes sur lesquels on travaille. Nous allons décrire succinctement les équations de base de la mécanique quantique relativiste avant de nous intéresser à certaines approximations basées sur l'hamiltonien de Pauli [34], puis l'approximation régulière d'ordre zéro (ZORA) [36].

Enfin nous reviendrons sur le traitement des effets relativistes dans la partie traitant des pseudos potentiels atomiques.

1.3 .5.1 Equation de Dirac

Dans la théorie de la relativité, la description d'une particule se fait grâce à quatre coordonnées, les trois coordonnées d'espace et une coordonnée de temps. En 1928, Dirac [37] a posé les bases de la mécanique quantique relativiste en proposant pour un électron libre de remplacer l'équation de Schrodinger dépendante du temps par l'équation

$$[\alpha p + \beta mc^2]\Psi = i\frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (1.20)$$

Où $p = -i\nabla$ est l'opérateur quantité de mouvement, et α et β sont des matrices carrées de

dimension 4, α s'écrit grâce aux trois matrices 2 *2 de spin de Pauli σ , et β grâce à la matrice unité I de dimension 2

$$\alpha_{x,y,z} = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_{x,y,z} \\ \sigma_{x,y,z} & 0 \end{pmatrix}, \beta = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix} \quad (1.21)$$

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, I = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

L'équation de Dirac est du même ordre pour toutes les variables, espace et temps. C'est une équation en dimension 4, et la fonction d'onde relativiste a donc 4 composantes. Elle s'écrit

$$\Psi = \begin{pmatrix} \Psi_{L\alpha} \\ \Psi_{L\beta} \\ \Psi_{S\alpha} \\ \Psi_{S\beta} \end{pmatrix} \quad (1.22)$$

où $\Psi_L = \begin{pmatrix} \Psi_{L\alpha} \\ \Psi_{L\beta} \end{pmatrix}$ et $\Psi_S = \begin{pmatrix} \Psi_{S\alpha} \\ \Psi_{S\beta} \end{pmatrix}$

sont respectivement, les grandes et les petites composantes de la fonction d'onde, α et β désignent les fonctions usuelles de spin. Pour les électrons, lorsque la vitesse de la lumière est considérée comme infinie $c \rightarrow \infty$, les grandes composantes sont les solutions de l'équation de Schrodinger alors que les petites composantes disparaissent.

En présence d'un champ électromagnétique indépendant du temps décrit par le potentiel scalaire V et le potentiel vecteur A , l'équation de Dirac pour l'électron devient

$$[c\alpha\pi + \beta mc^2 - qV]\Psi = i \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (1.23)$$

où $\pi = p - qA$ est l'opérateur de moment généralisé. L'équation de Dirac indépendante du temps s'écrit alors

$$[c\alpha\pi + \beta mc^2 - qV]\Psi = E\Psi \quad (1.24)$$

I.3.5.2 Développement de Pauli {Approximation régulière d'ordre zéro (ZORA)}

Lors de la résolution de l'équation 1.47, on observe que les grandes et les petites composantes sont couplées. Grace à des approximations, on peut les découpler et se ramener à ne traiter que les grandes composantes, les plus importantes pour l'étude des liaisons chimiques :

$$\Psi_S = K \frac{\sigma \cdot \pi}{2mc} \Psi_L \quad (1.25)$$

avec

$$K = \left(1 + \frac{E - V}{2mc^2} \right)^{-1}$$

on a alors pour les grandes composantes

$$\left[\frac{1}{2m} (\sigma \cdot \pi) K (\sigma \cdot \pi) + (-E + V) \right] \Psi_L = 0 \quad (1.26)$$

Dans la limite non-relativiste $c \rightarrow \infty$ le facteur K est égal à un. Le développement en série du facteur K peut permettre d'obtenir des corrections relativistes :

$$K = \left(1 + \frac{E - V}{2mc^2} \right)^{-1} \approx 1 - \frac{E - V}{2mc^2} + \quad (1.27)$$

Dans le formalisme de Pauli, les effets relativistes sont pris en compte au premier ordre du développement en série ci-dessus. L'hamiltonien de Breit Pauli contient des termes relativistes données par:

$$\hat{H}_{Pauli} = \frac{\pi^2}{2m} + qV - \frac{\pi^4}{8m^3c^2} - \frac{q\hbar}{2mc} \sigma \cdot B - \frac{q\hbar}{4m^2c^2} [\sigma \cdot (\varepsilon \times \pi)] - \frac{q\hbar^2}{8m^2c^2} \nabla^2 \quad (1.28)$$

où

$$\hat{H}_{Schr} = \frac{\pi^2}{2m} + qV, \quad \hat{H}_{MV} = \frac{\pi^4}{8m^3c^2}, \quad \hat{H}_S = \frac{q\hbar}{2mc} \sigma \cdot B$$

$$\hat{H}_{SO} = \frac{q\hbar}{4m^2c^2} [\sigma \cdot (\varepsilon \times \pi)] \text{ et } \hat{H}_D = \frac{q\hbar^2}{8m^2c^2} \nabla^2$$

H_{Schr} est l'hamiltonien de Schrodinger dans un champ électromagnétique, et le terme H_S est la correction de spin. Le terme de correction de masse fonction de la vitesse, H_{MV} , décrit l'augmentation de masse des électrons en fonction de la vitesse, et peut être considéré comme une correction à l'énergie cinétique non-relativiste. Le terme de Darwin, H_D , est la contribution quantique associée aux mouvements des électrons autour de leurs positions moyennes. Il peut être considéré comme une correction du potentiel non-relativiste.

Dans le cas où B est nul, les corrections relativistes sont séparées en deux groupes :

H_{MV} et H_D sont des termes relativistes scalaires. H_{SO} est le terme d'interaction spin-orbite.

Le terme d'interaction spin-orbite vient de l'interaction des moments magnétiques des électrons avec le champ magnétique créé par leur propre mouvement orbitalaire. Les effets de l'interaction spin-orbite peuvent être ignorés en général pour les calculs d'énergie de liaison ou pour les minimisations d'énergie des molécules à couche fermée. La méthode de l'approximation régulière d'ordre zéro (ZORA) a été mise au point par Heully et al. [35]. Redémontrée dans le cadre du développement de la suite de programme ADF [36], la méthode ZORA est obtenue en réécrivant et développant à l'ordre zéro l'expression de l'énergie par rapport au paramètre $E = (2mc^2 - V)$. Ce terme reste petit même à proximité du noyau, contrairement au terme $(E - V) = 2mc^2$ par rapport auquel on développe l'énergie dans le formalisme de Pauli. Dans la partie suivante, nous allons décrire brièvement la méthode des pseudopotentiels atomiques et nous exposerons la manière de traiter des effets relativistes prédominants dans le cadre de ce formalisme.

A. Pseudopotentiels atomiques

Les similitudes chimiques et physiques des éléments classés dans le tableau de Mendeleïev sont dues à la structure électronique des couches de valence : ce sont les électrons de valence qui déterminent les propriétés chimiques et physiques des atomes et des molécules.

En effet, la densité relative aux électrons de cœur est maximale près du noyau et donc loin des autres atomes. De plus, les électrons de cœur ne sont que très légèrement affectés par l'environnement moléculaire. Au contraire, les électrons de valence sont présents en particulier plus loin du noyau et leurs énergies sont plus faibles (en valeur absolue). C'est pourquoi des approximations où le cœur des atomes demeure invariant dans l'environnement moléculaire ont été imaginées : **le cœur gelé, le pseudopotentiel de cœur, les potentiels**

modèles.

Par exemple, dans le cadre de la théorie des pseudopotentiels où le nombre d'électrons du système est réduit aux électrons de valence, la présence des électrons de cœur est restituée à l'aide d'un opérateur pseudopotentiel qui permet de garder inchangées les caractéristiques des électrons de valence. Les principaux avantages de la théorie des pseudopotentiels sont :

- La réduction du nombre d'électrons
- La réduction du nombre des fonctions de base, donc un allègement du calcul de la corrélation, mais aussi la possibilité d'augmenter la base de valence
- La possibilité d'inclure dans le pseudo potentiel les principaux effets relativistes.

B. Séparation cœur-valence (approximation du cœur gelé)

Dans l'hypothèse de la séparabilité des N électrons des systèmes atomiques et moléculaires, on sépare ces électrons en deux classes : les n_c électrons de cœur et les n_v électrons de valence avec $N = n_c + n_v$. Pour réaliser des calculs précis mais moins lourds que des calculs tous-électrons, on cherche à ne traiter explicitement que les électrons de valence.

Dans un premier temps, on peut conserver tous les électrons mais on maintient constantes les orbitales de cœur pendant la détermination de la fonction d'onde. Seuls les électrons de valence sont pris en compte pour le calcul de la corrélation électronique.

Cependant, le calcul des intégrales bi-électroniques de cœur et cœur-valence reste nécessaire ainsi que l'utilisation d'une base pouvant traiter à la fois les électrons de valence et de cœur. Le gain de temps de calcul n'est pas très intéressant. Cette approximation est dite du cœur gelé.

Les méthodes de pseudopotentiel et du potentiel modèle sous-entendent que l'on se place dans le cadre de cette approximation. Le problème de la séparation cœur-valence doit être considéré de façon à déterminer à quel niveau placer la frontière cœur-valence pour économiser du temps de calcul sans perdre la qualité des résultats. On aboutit aux différentes classes de pseudopotentiels : **petit cœur**, **cœur moyen**, **grand cœur** ou même très grand cœur.

La suppression physique des électrons du cœur doit être compensée par l'ajout d'un

opérateur à l'hamiltonien. Cet opérateur est répulsif et évite l'exondement de la fonction d'onde de valence dans la région du cœur. L'interaction cœur-valence est décrite par l'interaction d'une charge ponctuelle avec les électrons de valence, ainsi l'opérateur pseudopotentiel est mono-électronique alors que la répulsion entre électrons est un phénomène bi-électronique.

Le calcul des éléments de la matrice représentative de l'hamiltonien est donc simplifié. Ajoutons que les orbitales qui décrivent les électrons de cœur ne sont pas identiques selon l'environnement dans lequel se trouve l'atome, isolée ou engagée dans une molécule. Le remplacement de ces électrons par un simple opérateur déterminé par un calcul sur l'atome isolé dans une configuration électronique donnée implique de travailler dans le cadre de l'approximation du cœur gelée mais pose la question de la transférabilité du pseudopotentiel à d'autres états électroniques et aux molécules.

Pour l'hamiltonien de l'atome possédant n électrons, $n = n_c + n_v$, et une charge Z , la séparation cœur-valence s'écrit formellement :

$$\hat{H} = \hat{H}_c + \hat{H}_v + \hat{H}_{cv} \quad (1.29)$$

avec :

$$\hat{H}_c = \sum_{i=1}^{n_c} \hat{h}_i + \sum_{i<j}^{n_c} \frac{1}{r_{ij}} \quad \text{cœur} \quad (1.30)$$

$$\hat{H}_v = \sum_{i=1}^{n_v} \hat{h}_i + \sum_{i<j}^{n_v} \frac{1}{r_{ij}} \quad \text{valence} \quad (1.31)$$

$$\hat{H}_{cv} = \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_v} \frac{1}{r_{ij}} \quad \text{cœur-valence} \quad (1.32)$$

Comme on ne traite que les électrons de valence, le terme H_c disparaît, la somme $H_v + H_{cv}$ est remplacée par un hamiltonien de valence modèle H_{mod} , les électrons sont renumérotés :

$$\hat{H}_{mod} = \sum_{i=1}^{n_c} \hat{h}_{mod,i} + \sum_{i=1}^{n_v} \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.33)$$

avec

$$\hat{h}_{mod,i} = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} + \sum_{c=1}^{n_c} \frac{1}{r_{ic}} \quad (1.34)$$

La principale difficulté vient du terme cœur-valence en $1/r_{ic}$, c'est à ce stade que diffèrent les deux grandes types d'opérateurs, potentiels modèles et pseudopotentiels. Les potentiels modèles reproduisent le cœur tandis que les pseudopotentiels modélisent l'effet du cœur sur les électrons de valence.

C. Potentiels modèles

Nous nous attacherons à décrire les pseudopotentiels dont l'approche a inspiré les pseudopotentiels de groupe. La différence essentielle entre ces deux types de potentiels effectifs de valence réside dans le fait que dans l'approche des potentiels modèles la structure nodale des orbitales est conservée. Les nœuds dans la région de cœur sont représentés, il est donc nécessaire d'utiliser une base adaptée au cœur ainsi qu'à la valence. Cette base peut toutefois être moins grande que celle utilisée dans un calcul tout-électrons. Les développements des potentiels modèles sont le produit de différents groupes. Bonifacic et Huzinaga [40] ont été les précurseurs, des travaux plus récents ont été effectués par les groupes de Wahlgren [41] et de Seijo [42]. Les potentiels modèles de Seijo et al. s'appellent AIMP⁷ (Ab Initio Model Potentials)

1.3.5.3 Pseudopotentiels

Les pseudopotentiels ou ECP⁸ ne conservent pas la structure nodale des orbitales de valence, contrairement aux potentiels modèles. Le terme mono électronique de l'hamiltonien de valence (cf. équation 1.57) devient

$$\hat{h}_{mod,i} = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} + \hat{W}_{ps,i} \quad (1.35)$$

avec $z = Z - n_c$, la charge nette du cœur. L'opérateur pseudopotentiel $\hat{W}_{ps,i}$ maintient les électrons de valence en place et impose la condition d'orthogonalité entre le cœur et la

valence. L'opérateur $\widehat{W}_{ps,i}$ peut être exprimé sous trois formes :

La forme locale

$$\widehat{W}_{ps,i} = \widehat{W}_{ps,i}^0 \quad (1.36)$$

Le pseudopotentiel est alors le même pour chaque symétrie. Cette approche est trop réductrice pour un atome à plusieurs électrons de valence car les électrons dans des orbitales atomiques de symétries différentes subissent les effets du cœur de façons différentes.

La forme semi-locale est la plus courante

$$\widehat{W}_{ps,i} = \sum_{\ell=0}^{L_{\max}} \widehat{W}_{ps,i}^{\ell} P_{\ell} \quad (1.37)$$

avec

$$\widehat{W}_{ps,i}^{\ell} = \sum_k C_{k,\ell} e^{-a_{k,\ell} r_i^2} r_i^{n_{k,\ell}} \quad (1.38)$$

P_{ℓ} est un projecteur sur les harmoniques sphériques, il assure la dépendance en symétrie du pseudopotentiel. L_{\max} est le moment cinétique maximal du pseudopotentiel.

$$P_{\ell} = \sum_{m=-\ell}^{+\ell} |Y_{\ell m}\rangle \langle Y_{\ell m}| \quad (1.39)$$

La forme non-locale

$$\widehat{W}_{ps,i} = \sum_{\ell=0}^{L_{\max}} \widehat{W}_{ps,i}^{\ell} \quad (1.40)$$

$$\widehat{W}_{ps,i}^{\ell} = \sum_p \sum_q C_{pq}^{\ell} |g_p^{\ell}\rangle \langle g_p^{\ell}| \quad (1.41)$$

Avec $|g_i^{\ell}\rangle$ fonction gaussienne. La forme non-locale a été mise au point par Pelissier, Komihara et Daudey [43]. L'avantage de la forme non-locale est que les calculs d'intégrales de

$\widehat{W}_{ps,i}$ dans une base d'orbitales décrites par des gaussiennes se ramènent à la détermination de recouvrements entre gaussiennes. Le gain de temps pour les calculs moléculaires est très intéressant. Il existe deux grandes classes de pseudopotentiels : les pseudopotentiels shape-consistent et les pseudopotentiels energy-consistent.

Pseudopotentiels shape-consistent C'est la procédure adoptée par le groupe de Toulouse [48] mais aussi par Hay et Wadt [44] ou encore Stevens et al. [45]. L'expression de l'hamiltonien de valence est associée à la définition de pseudo-orbitales de valence. Ces orbitales sont normées. Elles doivent être sans nœud puisqu'elles correspondent à la première solution de l'hamiltonien de valence atomique pour chaque symétrie. La pseudo-orbitale doit être proche dans la région de valence à l'orbitale correspondante dans le calcul tous électrons afin que les termes d'interaction valence-valence et les recouvrements entre orbitales de valence d'atomes différents soient bien reproduits.

Pseudopotentiels energy-consistent L'information orbitalaire est totalement ignorée et l'extraction des pseudopotentiels est réalisée en reproduisant un ensemble d'observables. Par exemple on reproduit la partie basse du spectre atomique ; pour cela les paramètres du pseudopotentiel sont optimisés de façon à reproduire les énergies des états concernés. Les pseudo-orbitales obtenues comme solutions de ces opérateurs ont une forme globalement identique à celle des pseudo-orbitales imposées a priori dans une méthode shape-consistent. Cette démarche a principalement été développée à Stuttgart par Dolg et al. [38].

Le choix de la séparation cœur-valence doit se faire en fonction du problème étudié, de la précision recherchée. C'est un problème important pour extraire un pseudopotentiel. Si l'on choisit un pseudopotentiel à petit cœur, les résultats obtenus ont toutes les chances d'être satisfaisants, quelque soit le mode d'extraction shape-consistent ou energy-consistent.

1.3.5.4. Effets relativistes

Traiter les effets relativistes à l'aide d'un pseudopotentiel débute par un calcul tout-électrons relativiste. Ensuite, la procédure d'obtention des pseudopotentiels est identique à celle du cas non-relativiste. Si on ne prend en compte que les effets relativistes scalaires (termes de correction de masse et de Darwin), on obtient les pseudopotentiels quasi relativistes moyens ou AREP [9] mis au point par divers groupes comme Barthelat et Durand [39] ou Hay et Wadt [44]. Si l'on s'intéresse au couplage spin-orbite, deux approches ont été envisagées :

- traiter le spin-orbite dès le calcul de référence tout-électrons relativiste mais le coût du calcul augmente très fortement ;
- ajouter aux pseudopotentiels quasi-relativistes moyens le couplage spin-orbite en fin de processus grâce à un pseudopotentiel de spin-orbite. Cette approche ne convient pas pour décrire les systèmes où le couplage spin-orbite est important [47].

A. Traitement du couplage spin orbite

Lorsque le moment cinétique orbital de l'électron L n'est pas nul dans un état (p,d...), il se produit un couplage spin-orbite, le moment cinétique résultant :

$$J=L+S, J= [j (j+1)/h]^{1/2}$$

avec $j=l+s$ est le nombre quantique interne, il peut prendre des valeurs $l+s$ et $|l-s|$. Ce couplage s'explique par l'interaction d'origine magnétique entre moments cinétiques orbital et de spin, conséquences de la rotation de l'électron respectivement autour du noyau et sur lui-même. Pour le calcul ab initio des effets de couplage spin orbite, nous devons employer un opérateur qui prend explicitement soin des divers degrés de liberté qui sont importants dans le système, nous citons l'opérateur le plus populaire appelé l' hamiltonien de Breit-Pauli. Les potentiels effectifs relativistes de cœur ont été produits sous la forme :

$$U^{REP} = U_L^{REP}(r) + \sum_{l=0}^{L-1} \sum_{j=|l-\frac{1}{2}|}^{l+\frac{1}{2}} \sum_{m=-j}^j [U_{lj}^{REP}(r) - U_L^{REP}(r)] |l,j,m\rangle \langle l,j,m|, \quad (1.42)$$

avec $U^{REP}(r)$ est obtenu de l'équation de deux composantes :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z_u}{r} + U_{lj}^{REP}(r) + W_{lj} \right] X_{lj} = \epsilon_{lj} X_{lj}. \quad (1.43)$$

L est généralement pris pour être un plus grand que le plus grand nombre quantique l parmi les électrons de cœur, Z_u est égale le nombre atomique réduit du nombre d'électrons de cœur. X_{lj} est un pseudospinor produit du grand composant d'un spinor de Dirac-Fock de valence et ϵ_{lj} est l'énergie correspondante. Finalement W_{lj} est le potentiel d'interaction de type (coulomb et échange) entre X_{lj} et les pseudospinors de valence. Les pseudospinors sont donnés par l'équation :

$$X_{lj}(r) = \psi_{lj}(r) + F_{lj}(r) \quad (1.44)$$

avec $\Psi(r)$ est la fonction radiale du grand composant du spinor de valence de Dirac-Fock. F_{lj} est choisi pour annuler les oscillations radiales dans la région du cœur.

La valeur moyenne du REP de l'équation (1) est prise pour construire l'AREP

$$U^{AREP} = U_L^{AREP}(r) + \sum_{l=0}^L \sum_{m=-1}^l [U_l^{AREP}(r) - U_L^{AREP}(r)] |l, m\rangle \langle l, m|, \quad (1.45)$$

où

$$U_l^{AREP}(r) = \frac{1}{2l+1} [lU_{l,l-1/2}^{REP}(r) + (l+1)U_{l,l+1/2}^{REP}(r)] \quad (1.46)$$

puis l'opérateur SO prend la forme

$$H^{SO} = \sum_{l=1}^L \Delta U_l^{REP}(r) \times \left(\frac{l}{2l+1} \sum_{m=-l-\frac{1}{2}}^{l+\frac{1}{2}} |l, l+1/2, m\rangle \langle l, l+1/2, m| - \frac{l+1}{2l+1} \sum_{m=-l-\frac{1}{2}}^{l-\frac{1}{2}} |l, l-1/2, m\rangle \langle l, l-1/2, m| \right), \quad (1.47)$$

avec:

$$\Delta U_l^{REP}(r) = U_{l,l+1/2}^{REP}(r) - U_{l,l-1/2}^{REP}(r), \quad (1.48)$$

Les opérateurs AREP et SO sont alors adaptés aux expansions de gaussien :

$$U_e^{AREP}(r) = r^{-2} \sum C_{li} r^{n_{li}} e^{-\varepsilon_{li} r^2} \quad (1.49)$$

Le potentiel résiduel U_L^{AREP} est adapté directement

$$U_{l-L}^{AREP} = U_e^{AREP}(r) - U_L^{AREP}(r) \quad (1.50)$$

Le facteur exponentiel déterminé dans l'équation (1.49) est utilisé pour adapter l'opérateur SO sous la forme :

$$U_l^{SO}(r) = \frac{1}{2l+1} \Delta U_l^{REP}(r) \quad (1.51)$$

CONCLUSION DU CHAPITRE I

Dans ce chapitre nous avons présenté le cadre générale des méthodes ab initio de chimie quantique pour les calculs électroniques, en particulier celles utilisées lors de la préparation de cette thèse. Bien évidemment en utilisant le code MOLPRO implémentant ces méthodes qui n'est pas une boîte noire et il doit être utilisé de façon raisonnable. Généralement les codes de calcul quantique donnent toujours des résultats quelque soit la méthode et le système choisi. Les difficultés résident dans le choix de la méthode adéquate en fonction du problème étudié et tant que les problèmes ne sont pas les mêmes dans un système à un autre donc il n'y pas de stratégie unique ou standard pour le choix de la méthode à utiliser car ce choix dépend en grande partie à la nature du système (mono ou multiconfigurationnel) et bien sur en d'autre part par la faisabilité des calculs (capacités des machines ou temps de calculs).

RÉFÉRENCES

- [1] E. Schrödinger; Ann. Phys., 79, 489, (1926).
- [2] M. Born; Oppenheimer, R.; Ann. Physik, 84, 457, (1927).
- [3] D. R. Hartree; Proc. Cambridge Philos., 24, 426 (1928).
- [4] J. C. Slater; Phys. Rev., 48, 35 (1930);
J. C. Slater; Adv. Quantum Chem., 6, 1 (1972).
- [5] C. C. Roothaan; J. Rev. Mod. Phys., 23, 69 (1951).
- [6] P. O. Löwdin; Advan. Chem. Phys., 2, 207, (1959).
- [7] P. Knowles; M. Schütz; H. J Werner; "Ab initio methods for electron correlation in molecules in Modern method and algorithms of Quantum Chemistry"; publication series of the John von Neumann Institut for Computing (NIC); (2000).
- [8] C. Møller; M. S. Plesset; Phys. Rev., 46; 618. (1934).
- [9] F. Coester; H. Kummel; Nucl. Phys., 17; 477, (1960).
- [10] J. Cizek; J. Chem. Phys.; 45, 4256, (1966).
J. Cizek; J. Paldus; Phys. Scripta, 21, 251, (1980).
- [11] K. Raghavachari; G. W. Trucks; J. A. Pople; M. Head-Gordon; Chem. Phys. Lett.; 157, 479, (1989).
- [12] R. J. Bartlett. J. Phys. Chem., 93, 1697, (1989).
- [13] B. O Roos; Int. J. Quantum Chem. Symp, 14, 175, (1980).
- [14] R. J. Gdanitz and R. Ahlrichs; Chem. Phys. Lett., 143, 413, (1988).
- [15] K. Andersson; P. A. Malmqvist and B.O. Roos; J. Phys. Chem.; 94, 5483, (1990).
K. Andersson; P. A. Malmqvist; Roos, B. O.; J. Chem. Phys., 96; 1218, (1992).
- [16] L. H. Thomas; Proc. Cambridge Phil. Soc.; 23, 713, (1927).
- [17] E. Fermi; Atti della Accademia Nazionale dei Lincei, Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali, Rendiconti; 6, 602, (1927).
- [18] P. Hohenberg; Kohn, W.; Phys. Rev.; 136, 864, (1964).
- [19] W. Kohn; L. J. Sham; Phys. Rev.; 140, 1133, (1965).
- [20] P. A. M. Dirac ; Proc. Cambridge Phil. Soc.; 26, 376, (1930).
- [21] J. P. Perdew; A. Zunger; Phys. Rev. B; 23, 5048, (1981).
- [22] J. P. Perdew; Y. Wang; Phys. Rev. B; 45, 13244, (1992).
- [23] S. H. Vosko; L. Wilk; M. Nusair; Can. J. Phys.; 58, 1200, (1980).
- [24] D. M. Ceperley; B. J. Alder; Phys. Rev. Lett.; 45, 566, (1980).
- [25] H. Chermette; Coord. Chem. Rev.; **178-180**, 699, (1998).

-
- [26] A. D. Becke; Phys. Rev. A; 38, 3098, (1988).
 - [27] J. P. Perdew; In Electronic Structure of Solids 91; P. Ziesche and H. Eschrig (1991).
 - [28] J. P. Perdew; Phys. Rev. B; 33, 8822, (1986).
 - [29] C. Lee; W. Yang; R. G. Parr; Phys. Rev. B; 37; 785, (1988).
 - [30] J. Harris; R. O. Jones; Phys. F: Met. Phys.; 4, 1170, (1974).
 - [31] A. D. Becke; J. Chem. Phys.; 98; 1372, (1993).
 - [32] A. D. Becke; J. Chem. Phys.; 98; 5648, (1993).
 - [33] J. P. Perdew; K. Burke; M. Ernzerhof; Phys. Rev. Lett.; **77**, 3865, (1996).
 - [34] I. B. Bersuker; S. S. Budnikov; B. A. Leizerov; Int. J. Quantum Chem., 11, 543, (1977).
 - [35] (a) J. L. Heully; J. Phys. B: At. Mol. Phys., 15, 4079, (1982).
 (b) J. L. Heully; I. Lindgren; E. Lindroth; S. Lundqvist; A. M. Martensson-Pendrill; J. Phys. B : At. Mol. Phys., 19, 2799, (1986).
 (c) J. L. Heully; I. Lindgren; E. Lindroth; A. M. Martensson-Pendrill, J. Phys. Rev. A, 33, 4426, (1986).
 (d) E. Lindroth; J. L. Heully; I. Lindgren; A. M. Martensson-Pendrill; J. Phys. B: At. Mol. Phys., 20, 1679, (1987).
 - [36] (a) E. Van Lenthe; E. J. Baerends; J. G. Snijders; J. Chem. Phys., 99, 4597, (1993).
 (b) J. G. Snijdersa and A. Sadlej; Chem. Phys. Lett., 252, 51, (1996).
 - [37] P. A. M. Dirac; The Quantum Theory of the Electron, Proc. R. Soc., London, 117, 610, (1928).
 - [38] (a) M. Dolg; U. Wedig; H. Stoll; H. Preuss; Chem. Phys., 86, 866, (1987).
 (b) M. Dolg; P. Fulde; H. Stoll; J. Chem. Phys., 105, 2353, (1996).
 (c) T. Leininger; A. Nicklass; H. Stoll; M. Dolg; A. Bergner; J. Chem. Phys. Lett., 255, 274, (1996).
 - [39] Ph. Durand; J. C. Barthelat; Theor. Chim. Acta, 38, 283, (1975).
 - [40] V. Bonifacic; S. Huzinaga; J. Chem. Phys., 60, 2779, (1974).
 - [41] (a) L. G. M. Peterson; U. Wahlgren; O. Gropen; J. Chem. Phys., 80, 7, (1983).
 (b) C. M. Marian; U. Wahlgren; O. Gropen; P. Pyykko; J. Mol. Struct. (Theochem), 169, 339, (1988).
 - [42] (a) S. Huzinaga; L. Seijo and M. Klobukowski; J. Chem. Phys., 86, 2132, (1987).
 (b) L. Seijo; S. Huzinaga; J. Chem. Phys., 91, 7011, (1989).
 (c) Z. Barandiaràn; L. Seijo; S. Huzinaga; J. Chem. Phys., 93, 5843, (1990).
 - [43] M. Pelissier; N. Komih; J. P. Daudey ; J. Comp. Chem., 9, 298, (1988).
-

- [44] (a) W. R. Wadt; J. Am. Chem. Soc., 103, 6053, (1981).
 (b) P.J. Hay; J. Chem. Phys., 79, 5469, (1983).
 (c) P. J. Hay; W. R. Wadt; J. Chem. Phys., 82, 270, (1985).
 (d) P. J. Hay; W. R. Wadt; J. Chem. Phys., 82, 284, (1985).
 (e) P. J. Hay; W. R. Wadt; J. Chem. Phys., 82, 299, (1985).
- [45] (a) W. J. Stevens; H. Basch; M. Krauss; J. Chem. Phys., 81, 6026, (1984).
 (b) T. R. Cundari; W. J. Stevens; J. Chem. Phys., 98, 5555, (1993).
 (c) W. J. Stevens; H. Bash; M. Krauss; P. C. Jasien; J. Chem., 70, 612, (1992).
- [46] C. Teichteil; J. P. Malrieu; J. C. Barthelat ; Molec. Phys., 33, 181, (1977).
- [47] W. C. Ermler; Y. S. Lee, Y; P. A. Christiansen; K. S. Pitzer; Chem. Phys. Lett., 81, 70, (1981).

CHAPITRE II

METHODOLOGIE THEORIQUE POUR LE CALCUL DES PROPRIETES SPECTROSCOPIQUES ET COUPLAGE SPIN ORBITE

II.1 INTRODUCTION

Le chapitre I de cette thèse concerne les méthodes ab initio pour le calcul des structures électroniques par la résolution de l'équation de Schrödinger électronique. Pour valider les calculs issus lors de l'utilisation de ces méthodes, il faut comparer les résultats aux quantités expérimentales. Les constantes spectroscopiques peuvent être comparées directement aux valeurs expérimentales disponibles dans la littérature. Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés aux méthodes théoriques pour la résolution de l'équation de Schrödinger nucléaire pour calculer les constantes spectroscopiques des états électroniques d'un système diatomique et le calcul de couplage spin orbite.

L'énergie totale d'un système donné s'écrit :

$$E = E_e + E_v + E_r \quad (2.1)$$

où E_e est l'énergie électronique, E_v est l'énergie de vibration et E_r est l'énergie de rotation.

II.2. POTENTIEL HARMONIQUE

II.2.1. Energie de vibration (oscillateur harmonique)

Le modèle le plus simple pouvant représenter la vibration d'une molécule est l'oscillateur harmonique. Un tel oscillateur est défini comme un point de masse μ , rappelé vers une position d'équilibre par une force de rappel. Cette force dérive de l'énergie potentielle V :

$$F = -\frac{dV}{d(R - R_e)} = -f. (R - R_e) \quad (2.2)$$

Dans ce modèle on admet que le potentiel électronique V est harmonique:

$$V = \frac{1}{2} f. (R - R_e)^2 \quad (2.3)$$

où :

- $R - R_e$ désigne l'allongement de la liaison.
- f est la constante de force harmonique.
- $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ est la masse réduite

L'énergie de vibration pour un état électronique donné est définie par:

$$E(v) = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}} \left(v + \frac{1}{2} \right) = h\nu_{\text{osc}} \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (2.4)$$

v est un nombre quantique de vibration pouvant prendre les valeurs 0,1,2 ...et ν_{osc} est la fréquence de vibration:

$$\nu_{\text{osc}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}}$$

On remarque ici que l'énergie de la molécule ne peut prendre que certaines valeurs bien définies. On parle alors de valeurs discrètes. Sur le diagramme représentant l'énergie potentielle (Figure 1), les niveaux d'énergie possibles sont représentés par des lignes horizontales équidistantes.

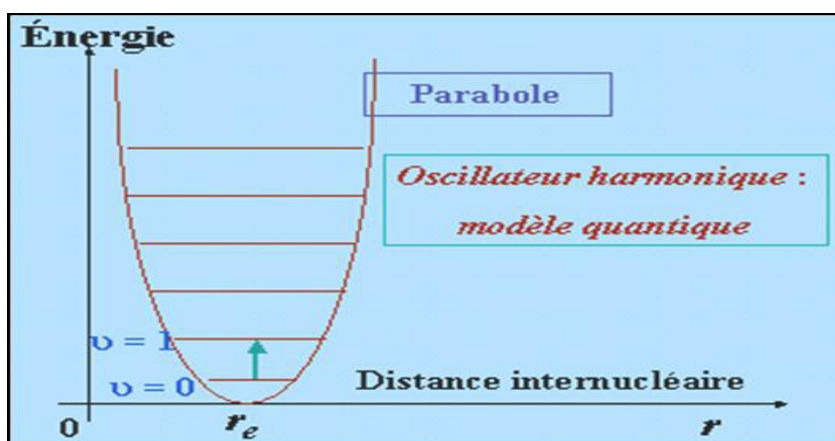


Figure 1 : Courbe de potentiel de l'oscillateur harmonique montrant les niveaux d'énergie de vibration

L'expression qui donne la valeur en cm^{-1} des niveaux d'énergie de vibration est appelée terme spectral noté $G(v)$ [1-3]:

$$G(v) = \frac{E(v)}{h\nu} = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (2.5)$$

- $\omega_e = \frac{v_{osc}}{c}$ est le nombre d'onde de vibration harmonique.
- c est la vitesse de la lumière.
- μ est la masse réduite.
- h est la constante de Planck

II.2.2. Energie de rotation (rotateur rigide)

Dans le modèle du rotateur rigide, l'énergie de rotation d'une molécule diatomique est donnée par: [1]

$$E(J) = \frac{h^2 J(J+1)}{8\pi^2 \mu R_e^2} \quad (2.6)$$

J est le nombre quantique de rotation ($J = 0, 1, 2, \dots$)

R_e est la distance internucléaire à l'équilibre.

Le terme spectral de rotation $F(J)$ s'écrit [1]:

$$F(J) = \frac{E(J)}{hc} = \frac{h}{8\pi^2 c \mu R_e^2} J(J+1) \quad (2.7)$$

On note $B_e = \frac{h}{8\pi^2 c \mu R_e^2}$ et l'appelle constante de la molécule.

L'équation (2.7) devient:

$$F(J) = B_e J(J+1) \quad (2.8)$$

Les niveaux d'énergie du rotateur rigide sont représentés sur la Figure 2.

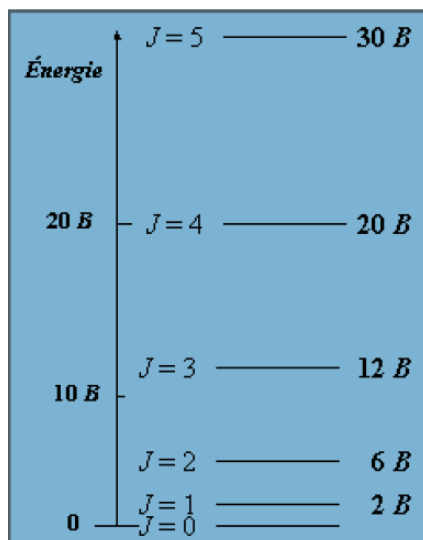


Figure 2 : Niveaux d'énergie d'un rotateur rigide.

Finalement l'énergie d'un oscillateur tournant est donnée par la somme des énergies associées à chacun des deux mouvements, soit :

$$E(v, J) = h\nu[G(v) + F(J)] = h\nu \left[\omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + B_e J(J + 1) \right] \quad (2.9)$$

Le terme spectral correspondant au rotateur vibrant sera :

$$G(v) + F(J) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + B_e J(J + 1)$$

II.3. POTENTIEL ANHARMONIQUE

Les modèles de l'oscillateur harmonique et du rotateur rigide sont trop simples pour représenter la réalité. Un potentiel électronique réel présente une limite de dissociation pour les grandes distances interatomiques, ce qui implique un resserrement des niveaux quand on monte en énergie.

L'énergie potentielle réelle est donc représentée par une courbe qui n'est pas une parabole. La branche droite doit tendre asymptotiquement vers une valeur finie. La branche

gauche suit à peu près la forme parabolique, quoique croissant plus vite. Cette courbe de potentiel est caractéristique d'un oscillateur anharmonique (Figure 3).

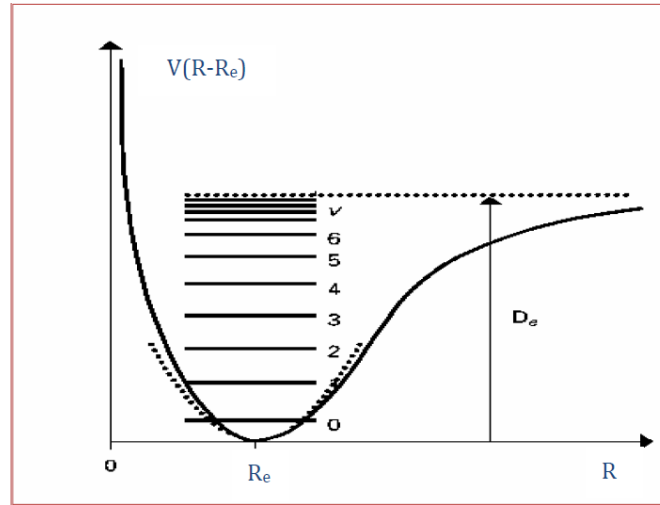


Figure 3 Courbe de potentiel de l'oscillateur anharmonique.

II.3.1. Energie de vibration (oscillateur anharmonique)

On peut décrire l'anharmonicité du potentiel simplement en introduisant dans la formule (2.3) des termes d'ordre supérieur [1]:

$$V = \frac{1}{2}f_2(R - R_e)^2 + \frac{1}{3!}f_3(R - R_e)^3 + \frac{1}{4!}f_4(R - R_e)^4 + \dots \quad (2.11)$$

La nouvelle valeur du potentiel, portée dans l'équation de Schrödinger, donne les niveaux d'énergie de l'oscillateur anharmonique. Ces niveaux sont donnés par un développement en série de la forme [1]:

$$E(v) = hc\omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - hc\omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + hc\omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 + \dots \quad (2.12)$$

Où :

- ω_e est le nombre d'onde de vibration harmonique.
- La quantité $\omega_e x_e$ est appelée constante d'anharmonicité et le terme qui la contient est nommé correction d'anharmonicité.

- x_e est une constante sans dimension beaucoup plus petite que l'unité. Les termes suivants, en puissance croissante de $\left(v + \frac{1}{2}\right)$ et qui font intervenir des constantes analogues y_e, z_e, \dots de plus en plus petites, deviennent rapidement négligeables. En pratique, les deux premiers termes suffisent à représenter les résultats expérimentaux avec une précision acceptable.

Le terme spectral $G(v)$ est donné par [1] :

$$G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 + \dots \quad (2.13)$$

II.3.2. Energie de rotation (rotateur non rigide)

La molécule n'est pas réellement un rotateur rigide. La rotation et la vibration ne sont pas complètement indépendantes. Quand la rotation est fortement excitée, les noyaux ont tendance à s'écarter, provoquant une diminution de l'énergie $G(J)$ par rapport à l'approximation du rotateur rigide.

L'expression qui donne la valeur en cm^{-1} des niveaux d'énergie de rotation est appelée terme spectral $F(J)$ noté [1]:

$$F(J) = B_v J(J+1) - D_v J^2(J^2+1)^2 \quad (2.14)$$

B_v est la constante rotationnelle, qui dépend de l'excitation vibrationnelle. Plus la vibration augmente plus la distance moyenne entre les noyaux croît pour un potentiel anharmonique.

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2}\right) + \gamma \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \dots \quad (2.15)$$

Où

- B_e est la constante de rotation dans l'approximation du rotateur rigide.
- α_e et γ : sont les constantes d'interaction entre la vibration et la rotation.
- $D_v J^2(J^2+1)^2$ représente la correction de distorsion centrifuge.
- D_v est la constante de distorsion centrifuge.

Quantitativement, l'énergie d'un niveau en régime anharmonique caractérisé par les nombres quantiques v et J sera donnée par :

$$E(v, J) = hv[G(v) + F(J)] \quad (2.16)$$

Le terme spectral correspondant au rotateur vibrant sera :

$$G(v) + F(J) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots + B_e J(J+1) - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) J(J+1) - D_v J^2 (J+1)^2 \dots \quad (2.17)$$

Le code NUMEROV permet de calculer les constantes spectroscopiques à partir de l'énergie des niveaux vibrationnels. On peut ainsi déterminer les valeurs ω_e , $\omega_e x_e$, ainsi que α_e et γ . La distance d'équilibre R_e et donc B_e sont données par la position du minimum du puits de potentiel. Ce code permet également de calculer les éléments de la matrice de transition, les facteurs Franck-Condon, les coefficients d'Einstein, les durées de vie radiatives et les forces d'oscillateurs des niveaux vibrationnels.

II.4. CALCUL DU COUPLAGE SPIN ORBITE

Dans le chapitre I section des effets relativistes nous avons parlé comment peut-on approcher ces effets y compris le traitement de couplage spin orbite de façon plus générale que détaillée. Dans cette section nous allons discuter de façon plus pratique l'analyse des ces effets y compris la méthodologie adoptée dans ce travail.

L'effet de couplage spin orbite est l'un des phénomènes les plus intéressants dans la physique et la chimie modernes. La théorie des effets spin orbite donne une approche générale pour comprendre les propriétés de spectre électronique des atomes et molécules. Cet effet est fortement lié à la dégénérescence (quasi- dégénérescence) des états électroniques. Dans la structure électronique ce couplage est de nature relativiste et proportionnellement lié avec le carré de la charge nucléaire.

Le couplage SO peut être négligé pour les molécules contenant les atomes de la première et la deuxième période du tableau périodique, ce couplage est essentiel pour les molécules et les complexes contenant les métaux de transition ou les atomes lourds. Dans la littérature le couplage SO des états électroniques de multiplicité de spin élevée s'écrit à partir de l'opérateur atomique :

$$H_{SO} = \lambda L.S$$

qui contient le terme de couplage (L.S) de Russel-Saunders et λ constante empirique de SO [4-5]. Dû à la faible rigidité des molécules, complexes métal-molécule et des clusters atomiques qui effectuent des mouvements nucléaires de large amplitude lors d'excitation électronique, un traitement spécifique de l'interaction spin orbite est nécessaire. Une description microscopique exacte de SO est celle fournie par l'opérateur de Breit-Pauli. Cet opérateur est trouvé à partir de l'Hamiltonien de Dirac-Coulomb-Pauli (DCB) par projection de l'équation à deux composantes en utilisant la transformation de Foldy-Wouthuysen [8-9]. Les éléments de matrice de l'opérateur de Breit-Pauli avec des fonctions d'onde électroniques non-relativistes sont aujourd'hui évaluables à l'aide de nombreux logiciels de calcul ab initio de structure électronique.

II.4.1. Approches computationnelles

Les effets relativistes peuvent être calculés directement en utilisant la théorie de Dirac à quatre composantes, mais il reste d'inclure les effets de corrélation électronique au niveau des calculs relativistes de couplage spin orbite. Une approche non-relativiste largement

utilisée consiste à ajouter l'opérateur approximatif de couplage spin orbite à l'Hamiltonien non-relativiste, par conséquent le couplage spin orbite est traité comme perturbation [9-10]. Pour introduire les effets de corrélation d'une manière propre, des calculs poussés de type d'interactions de configurations (IC) doivent-être considérés et les fonctions d'onde (IC) ainsi obtenus sont utilisées pour le calcul de couplage spin orbite par évaluation directe des valeurs moyennes de l'opérateur de Breit-Pauli. Cette méthode a un inconvénient sérieux lors de calcul des éléments non-diagonaux de couplage SO entre différents états parce que les fonctions d'onde des états contiennent différents jeux des orbitales moléculaires. D'autre part, elles existent d'autres approches perturbationnelle du couplage spin orbite [12]. Le nouveau Hamiltonien effectif de spin-orbite de la couche de valence (H^v) défini par la projection de l'Hamiltonien total (somme d'un Hamiltonien non-relativiste H et operateur spin-orbite A de Breit-Pauli) sur l'espace de valence choisi. Donc, l'opérateur exact spin-orbite de Breit-Pauli est aussi projeté sur l'espace de valence, et par conséquence, tous les éléments (diagonaux et non-diagonaux) de la matrice de l'opérateur effectif (A^v) de couplage spin-orbite de la couche de valence sont calculés. De ce fait, l'influence de la corrélation électronique est incorporée de manière perturbative sur l'opérateur effectif (A^v) de couplage spin orbite et les éléments non-diagonaux de la matrice de couplage spin orbite automatiquement apparaîtraient. Le tableau 1 représente une partie de la matrice après diagonalisation des éléments spin orbite de la molécule ion WC^{2+} évaluée dans la base des spin-orbitales moléculaires :

Tableau 1 : Matrice des éléments de couplage spin orbite des états électroniques de WC^{2+} dans la base des spin orbitales moléculaires.

$\begin{smallmatrix} <^{2S+1}\Gamma, \\ S, M_S \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 1^3A_1, \\ 1, 1> \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 2^3A_1, \\ 1, 1> \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 1^3A_1, \\ 1, 0> \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 2^3A_1, \\ 1, 0> \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 1^3A_1, \\ 1, -1> \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 2^3A_1, \\ 1, -1> \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 1^3B_1, \\ 1, 1> \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 1^3B_1, \\ 1, 0> \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 1^3B_1, \\ 1, -1> \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 1^3B_2, \\ 1, 1> \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 1^3B_2, \\ 1, 0> \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 1^3B_2, \\ 1, -1> \end{smallmatrix}$
$<1^3A_1, 1, 1 $	$E(1^3A_1)$											
$<2^3A_1, 1, 1 $	0,00	$E(2^3A_1)$										
$<1^3A_1, 1, 0 $	0,00	0,00	$E(1^3A_1)$									
$<2^3A_1, 1, 0 $	0,00	0,00	0,00	$E(2^3A_1)$								
$<1^3A_1, 1, -1 $	0,00	0,00	0,00	0,00	$E(1^3A_1)$							
$<2^3A_1, 1, -1 $	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	$E(2^3A_1)$						
$<1^3B_1, 1, 1 $	0,00	0,00	$(LS)_Y$	$(LS)_Y$	0,00	0,00	$E(1^3B_1)$					
$<1^3B_1, 1, 0 $	$(LS)_Y$	$(LS)_Y$	0,00	0,00	$(LS)_Y$	$(LS)_Y$	0,00	$E(1^3B_1)$				
$<1^3B_1, 1, -1 $	0,00	0,00	$(LS)_Y$	$(LS)_Y$	0,00	0,00	0,00	0,00	$E(1^3B_1)$			
$<1^3B_2, 1, 1 $	0,00	0,00	$(LS)_X$	$(LS)_X$	0,00	0,00	$(LS)_Z$	0,00	0,00	$E(1^3B_2)$		
$<1^3B_2, 1, 0 $	$(LS)_X$	$(LS)_X$	0,00	0,00	$(LS)_X$	$(LS)_X$	0,00	0,00	0,00	0,00	$E(1^3B_2)$	
$<1^3B_2, 1, -1 $	0,00	0,00	$(LS)_X$	$(LS)_X$	0,00	0,00	0,00	0,00	$(LS)_Z$	0,00	0,00	$E(1^3B_2)$
$<1^3A_2, 1, 1 $	$(LS)_Y$	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	$(LS)_X$	0,00	0,00	$(LS)_Y$	0,00
$<2^3A_2, 1, 1 $	0,00	$(LS)_Y$	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	$(LS)_X$	0,00	0,00	$(LS)_Y$	0,00
$<1^3A_2, 1, 0 $	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	$(LS)_X$	0,00	$(LS)_X$	$(LS)_Y$	0,00	$(LS)_Y$
$<2^3A_2, 1, 0 $	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	$(LS)_X$	0,00	$(LS)_X$	$(LS)_Y$	0,00	$(LS)_Y$
$<1^3A_2, 1, 1 $	0,00	0,00	0,00	0,00	$(LS)_Z$	0,00	0,00	$(LS)_X$	0,00	0,00	$(LS)_Y$	0,00
$<2^3A_2, 1, 1 $	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	$(LS)_Z$	0,00	$(LS)_X$	0,00	0,00	$(LS)_Y$	0,00
$<1^5A_1, 2, 2 $	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	$(LS)_Y$	0,00	0,00	$(LS)_Y$	0,00	0,00
$<1^3A_1, 2, 1 $	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	$(LS)_Y$	0,00	0,00	$(LS)_Y$	0,00
$<1^3A_1, 2, 0 $	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	$(LS)_Y$	0,00	$(LS)_Y$	$(LS)_X$	0,00	$(LS)_X$
$<1^5A_1, 2, 1 $	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	$(LS)_Y$	0,00	0,00	$(LS)_Y$	0,00
$<1^3A_1, 2, 2 $	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	$(LS)_Y$	0,00	0,00	$(LS)_X$
$<1^3B_1, 2, 2 $	$(LS)_Y$	$(LS)_Y$	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Les éléments diagonaux représentent les énergies relatives des états spin orbite, la référence énergétique correspond à celle de l'état spin orbite fondamental et les éléments non-diagonaux représentent les termes de couplages spin orbite entre les états spin orbitales de la molécule WC^{2+} . La valeur de couplage entre états spin orbite de même moment orbital total est non nulle et est donnée selon les axes $(LS)_x$, $(LS)_y$ ou $(LS)_z$ par moyen du produit des deux représentations irréductibles dans le groupe de symétrie C_{2v} , les règles de sélection de couplage spin orbite avec l'état fondamental de ce dication avec les états excités sont regroupées dans le tableau 3

Tableau 2 : Tableau de caractère du sous-groupe de symétrie C_{2v}

Etats	Représentations Irréductibles	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	Rotations; linéaire	Quadratique
Σ^+ , Δ , Γ	A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
Π , Φ et H	B_1	1	1	-1	-1	R_z	xy
Π , Φ et H	B_2	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
Σ^- , Δ , Γ	A_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz

Tableau 3 : règles de sélection de couplage des états excités avec l'état $X^3\Delta$ de WC^{2+} .

$^3\Delta$ couple Avec	produit de symétrie	axe de symétrie	règle de sélection
Σ^+	A_1, A_2	z	$\Delta\Omega=0$
Π , Φ et H	B_1 ou B_2	x ou y	$\Delta\Sigma = \pm 1$
Π , Φ et H	B_1 ou B_2	x ou y	$\Delta\Sigma = \pm 1$
Σ^- , Δ , Γ	A_1, A_2	z	$\Delta\Omega=0$

L'utilisation de (H^v) et (A^v) a pour avantages :

- Les éléments de la matrice de (H^v) et (A^v) sont évalués et les énergies de tous les états spin-orbite de valence sont calculées avec précision.
- Cette méthode perturbative (A^v) converge pratiquement à condition que les énergies des orbitales de cœur, de valence et excitées sont bien séparées.
- Cette méthode est de taille consistante (size-consistent).

Le dication de carbure de tungstène WC^{2+} est classé parmi les dications stables thermodynamiquement où le couplage spin orbite jeu un rôle important pour la détermination de la voie de dissociation ($W^+(^6D)+C^+(^2P)$ ou bien $W^{2+}(^5D)+C(^3P)$). Dans ce présent travail computationnel, dû aux effets de la corrélation électronique, les énergies des états de valence

ont été calculées par perturbation (H^v) au deuxième ordre, et les valeurs moyennes de l'opérateur de couplage spin orbite ont été corrigées au premier ordre (A^v) dans la corrélation électronique.

II.4.1.1. Hamiltonien effectif spin orbite de la couche de valence

L'Hamiltonien effectif non-relativiste (H^v) est obtenu par projection de l'Hamiltonien total sur l'espace de valence engendré par un ensemble des orbitales de valence. La théorie de perturbation divise l'Hamiltonien moléculaire électronique non-relativiste H en deux, H_0 est la partie d'ordre zéro et V une perturbation.

$$H = H_0 + V \quad (1)$$

La théorie quasi-dégénérée de perturbation à plusieurs éléments (QDMBPT) transforme l'équation de Schrödinger totale :

$$H\psi_i = E_i\psi_i \quad (2)$$

Par projection P en equation de Schrödinger de la couche de valence:

$$H^v\psi_i^v = E_i\psi_i^v \quad (3)$$

Pour la projection $\psi_i^v = P\psi_i$ dans l'espace de valence des fonctions d'onde exactes où E_i sont les valeurs propres exactes de l'Hamiltonien total H i. e,

$$E_i = \langle \psi_i | H | \psi_i \rangle = \langle \psi_i^v | H^v | \psi_i^v \rangle \quad (4)$$

La forme hermitienne de H^v est :

$$H^v = PHP + \frac{1}{2} \sum_{\Lambda, \Lambda'} \{ P(\Lambda) V Q [E_\Lambda - H_0]^{-1} Q V P(\Lambda') + h.c \} + \dots \quad (5)$$

avec h.c est le conjugué hermitien du terme qui le précède, $P(\Lambda) = \sum_\Lambda |\Lambda\rangle\langle\Lambda|$ représente le projecteur sur la fonction $|\Lambda\rangle$ et $P+Q=1$. Pour calculer les propriétés moléculaires représentées par un opérateur hermitien A , la théorie précédente peut être utilisée par moyen de l'Hamiltonien perturbé $H_{\text{total}} = H + A$ où H est Hamiltonien non-relativiste. Puisque nous cherchons seulement à déterminer les éléments diagonaux et non-diagonaux de la matrice de l'opérateur A entre les fonctions exactes et normalisées ψ_i , ces éléments $\langle \psi_i | A | \psi_i \rangle$ peuvent être transformés en utilisant la théorie précédente en éléments de matrice de l'opérateur de A^v de l'espace de valence entre les fonctions orthonormées ψ_i^v de l'opérateur H^v .

$$\langle \psi_i | A | \psi_i \rangle = \langle \psi_i^v | A^v | \psi_i^v \rangle \quad (6)$$

L'opérateur A^v est hermitien et s'écrit :

$$A^v = PAP + \frac{1}{2} \sum_{\Lambda, \Lambda'} \{ P(\Lambda) V Q [E_\Lambda - H_0]^{-1} Q A P(\Lambda') + P(\Lambda) A Q [E_\Lambda - H_0]^{-1} Q A P(\Lambda') + h.c \} \quad (7)$$

avec h.c est le conjugué hermitien des deux termes qui le précèdent, l'approximation au premier ordre de l'opérateur effectif A^v dans l'équation (7) est suffisante si A est petite. Les éléments de la matrice de la première contribution PAP dans l'équation (7) correspondent à la matrice A dans l'espace de valence P, alors que le reste de l'équation contient les corrections 'corrélations' impliquant les configurations dans l'espace orthogonal Q. la forme indépendante d'énergie de A^v peut être développée sous la forme :

$$A^v = A_c^v + \sum_i^{N_v} A_i^v + \frac{1}{2} \sum_i^{N_v} \sum_{j \neq i}^{N_v} A_{ij}^v + \frac{1}{3!} \sum_i^{N_v} \sum_{j \neq i}^{N_v} \sum_{k (\neq i \neq j)}^{N_v} A_{ijk}^v + \dots \quad (8)$$

où N_v est le nombre d'électrons de valence, la constante A_c^v est la contribution du cœur, A_i^v est l'opérateur effectif monoélectronique avec les éléments de matrice $\langle v | A_i^v | v \rangle$ dans la base des orbitales de valence $\{ v \}$, etc.

L'opérateur de couplage spin orbite de Breit-Pauli H_{SO} est substitué comme opérateur de perturbation A, i.e.,

$$A = H_{SO} = \frac{\alpha^2}{2} \sum_I \sum_N \frac{Z_N}{r_{IN}^3} [\vec{r}_{IN} \times \vec{p}_I] \cdot \vec{s}_I - \frac{\alpha^2}{2} \sum_I \sum_{J \neq I} \frac{1}{r_{IJ}^3} [\vec{r}_{IJ} \times \vec{p}_J] \cdot [\vec{s}_I \times 2\vec{s}_J] \quad (9)$$

où les indices I et J représentent les électrons, N indique les noyaux et α est la constante de la structure fine. \vec{s}_I est l'opérateur de spin de l'électron I, \vec{r}_{IN} est le vecteur position par rapport au noyau N et \vec{p}_I est le vecteur moment de l'électron I. \vec{r}_{IJ} est le vecteur position relatif de l'électron I par rapport à l'électron J et finalement Z_N est la charge du noyau N.

II.4.1.2. Etapes de calcul computationnel

L'évaluation de l'énergie de couplage spin orbite en utilisant le formalisme A^v se déroule comme suit :

- Choisir la base des orbitales atomiques ;

- Effectuer un calcul au niveau CASSCF pour les états électroniques afin de générer les orbitales moléculaires et les énergies orbitales initiales. Les orbitales moléculaires SCF sont réparties en trois types : orbitales de cœur, de valence et virtuelles ;
- Effectuer un calcul d'interaction de configurations (IC-MRCI) après avoir effectué le calcul CASSCF pour introduire tous les effets de la corrélation électronique ;
- L'Hamiltonien non-relativiste et les intégrales de couplage spin orbite dans la base des orbitales atomiques sont transformés en ceux de spin orbitales moléculaires ;
- Evaluation des éléments de matrice de l'opérateur Hamiltonien effectif H^v et de l'opérateur effectif de spin orbite A^v ;
- Production des fonctions des états de configurations CSFs spin orbite de symétrie adaptée (combinaisons linéaires de déterminants de Slater correspond aux vecteurs propres $|\Lambda\Sigma\Omega\rangle$ du système moléculaire dans l'espace de valence.
- Etablissement des matrices IC de l'espace de valence pour $H^v + A^v$.
- Diagonalisation de la matrice IC pour générer les valeurs propres (énergies perturbées spin orbite des états de valence).
- Finalement, correction de l'énergie totale avec corrélation par l'énergie spin orbite.

RÉFÉRENCES

- [1] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure* vol. 1, VNR New York (1950).
- [2] H. Lefebvre-Brion and R.W. Field, '*The Spectra and Dynamics of Diatomic Molecules*', Elsevier, (2004).
- [3] D. Papousek and M.R. Aliev, "Molecular Vibrational-Rotational Spectra", Eds. Elsevier (1982).
- [4] F. S. Ham, *Phys. Rev. A*, 138, 1727, (1965).
- [5] H. A. Bethe, *Ann. Phys.*, 3, 10, (1929).
- [6] J. H. Van Vleck, *J. Chem. Phys.* 7, 72, (1939).
- [7] J. Kanamori, *Progr. Theor. Phys.*, 17, 177, (1957).
- [8] H. A. Bethe and E. E. Salpeter, *Quantum Mechanics for One- and Two Electron Atoms*, Springer, Berlin (1957).
- [9] L. L. Foldy and S. A. Wouthuysen, *Phys. Rev.* 78, 29, (1950).
- [10] Hess, B. A.; Marian, C. M.; Peyerimhoff, S. D. In *Modern Structure Theory, Part I*; Ng, C.-Y.; Yarkony, D. R., Eds.; *Advanced Series in Physical Chemistry*, World Scientific: Singapore; Vol. 2, pp. 152-278, (1995).
- [11] Marian, C. M. *Rev. Comput. Chem.*, 17, 99, (2001).
- [12] Teichteil, C.; Pelissier, M.; Spiegelman, F. *Chem. Phys.*, 81, 283 (1983)

.

CHAPITRE III

DETERMINATION DES PROPRIETES SPECTROSCOPIQUES DES ETATS ELECTRONIQUES EXCITES DE WC ET WC⁺

III.1 INTRODUCTION

Le carbure de tungstène WC parmi les carbures de métaux de transition, M-C (M=Pd, Pt, Cr, W, ...), qui ont attiré l'attention à la fois des chimistes théoriciens et expérimentateurs en raison de l'importance de la liaison métal-carbone dans le domaine de catalyse homogène et hétérogène, la chimie des organométalliques et les processus biologiques, voir le domaine astrophysique. La présence de la sous couche d incomplète complique d'avantage l'étude de ces molécules diatomiques carbures des métaux de transition et des dizaines des états électroniques peuvent être trouvés à 1-2 eV de l'état électronique fondamental [1]. De ce fait, la détermination avec précision de l'état électronique fondamental et des états excités les plus bas en énergie présente un défi très sérieux pour les chimistes théoriciens. Une telle forte densité des états électroniques rend l'étude spectroscopique de ces molécules très difficile.

Les données spectroscopiques publiées pour les métaux de transition de 4ème période 3d ont été limitées pour VC [2,3], FeC [4-13], CoC [6,14-17] et NiC [16,18]; alors que l'ensemble des métaux de transition 3d Sc-C [19], TiC [20], VC [21], CrC [22,23], MnC [24], FeC [25-27]. CoC [28], NiC [29], CuC [30] et ZnC [31,32] ont été étudiés théoriquement à l'aide des méthodes de chimie quantique. Peu de carbures de métaux de transition diatomiques de 5ème et 6ème période ont été étudiés théoriquement.

Sur le plan théorique, les calculs ab initio de grande précision sur les états électroniques de la molécule WC ont permis de déterminer les fréquences de vibration, les constantes de rotation et les énergies d'excitation dans le domaine d'énergie 0-50000cm⁻¹[32]. De plus ces études ont mis en évidence que WC dans son état fondamental X³Δ est un système à couches ouvertes à cause du caractère multi-configurationnelle de la fonction d'onde. Li et al [32] ont rapporté les spectres photo-électroniques de WC⁻ et MoC⁻ ayant énergies de détachement de 532 et 355 nm, respectivement. Six états électroniques en dessus de l'état fondamental de WC ont été observés par ces auteurs. Ces études démontrent que l'état fondamental de WC est de symétrie X³Δ et ils ont observé des états excités à 19500 cm⁻¹ au dessus de l'état fondamental. Balasubramanian [34] a effectué des calculs CASSCF suivi par FOEI et la prise en compte du couplage spin orbite et a démontré que X³Δ est l'état fondamental et que quelques états excités doivent être réattribués. Sickafoose et al [35] ont effectué l'étude de spectroscopie d'ionisation résonnante à deux photons. Un balayage à basse résolution donne une progression vibratoire de cinq bandes à 17500 cm⁻¹. L'analyse de ces bandes et plusieurs autres non assignées ont été également résolues et analysées

rotationnellement et confirment que $X^3\Delta$ est l'état fondamental et donnent $B_0''=0.50966\text{ cm}^{-1}$ et $r''(\text{W}^{184}\text{C}^{12})=1.7135\text{ \AA}$. L'étude de fluorescence dispersée a donnée $\omega_e(\text{W}^{184}\text{C}^{12})=983\text{ cm}^{-1}$ et $\omega_e x_e = 11\text{ cm}^{-1}$. De toutes ces observations, il semble que la détermination avec précision de l'état électronique fondamental de WC et les états excités reste un défi très difficile expérimentalement et théoriquement. Dans ce travail nous nous sommes intéressés par le calcul théorique des courbes d'énergie potentielle de WC, nous avons utilisé les méthodes de calcul ab initio pour déterminer ces courbes et leurs couplages spin orbite. Ces courbes ont été ensuite utilisées pour étudier la structure et la spectroscopie de cette molécule. Ces valeurs sont comparées avec les données théoriques et expérimentales disponibles dans la littérature. Sur le plan expérimental la molécule diatomique WC a été étudiée pour la première fois en 1998 par Li et al [33] et par Sickafoose et al [35] en 2002. Sur le plan théorique la molécule diatomique WC a été étudiée pour la première fois en 2000 par Balasubramanian [34]. Peu d'études expérimentales et théoriques ont été suivies. De nombreuses informations sont disponibles concernant la molécule WC, et plus particulièrement sur son état fondamental. Cependant, de nombreux aspects de la spectroscopie des états excités de WC n'ont jamais été clairement établis.

En laboratoire, Armentrout et al ont observé WC⁺ comme produit de la réaction $\text{W}^+ + \text{CH}_4$ [36]. Ces auteurs ont mesuré l'énergie de dissociation $D_0(\text{WC}^+)= 4.96 \pm 0.22\text{ eV}$ à 0 K. Ce cation a été observé aussi comme fragment lors de l'ionisation de $\text{W}(\text{CO})_6$ par impact électronique [37] et par photoionisation [38], et aussi par photoionisation de $\text{W}(\text{CO})$ [39]. Ces travaux ont suggérés pour valeur d'énergie de dissociation $5.26 \pm 0.78\text{ eV}$, $3.93 \pm 0.36\text{ eV}$ et $3.86 \pm 0.35\text{ eV}$, respectivement. Christopher S. Hinton et al ont trouvé la valeur $4.76 \pm 0.09\text{ eV}$ [40], ces auteurs ont proposé l'état fondamental $X^2\Delta$ pour le cation WC⁺ de la configuration $(1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^4 1\delta^1)$. Les surfaces d'énergie potentielle de la molécule WCO⁺ ont été recherchées par Musaev et al [41].

III.2 METHODOLOGIE

Tous les calculs électroniques ont été faits à l'aide du logiciel MOLPRO version 2010 et 2012 [42]. Les calculs computationnels ont été faits dans les groupes de symétrie D_{2h} et C_{2v} pour les atomes et les molécules diatomiques, respectivement, où les représentations irréductibles B_1 et B_2 ont été équivalentes lors de traitement. L'atome C est décrit par la base aug-cc-pV5Z [43,44]. Pour l'atome W, nous avons utilisé la base aug-cc-pV5Z (-PP) connectée au pseudopotentiel ECP60MDF totalement relativiste, cette base a été développée

par Figgen et al [45]. Les 60 électrons de cœur sont représentés par le pseudopotentiel et les 14 électrons de valence sont traités explicitement par la base atomique dont le schéma de contraction est le suivant (17s14p12d5f5g3h2i) / [8s8p7d5f4g3h2i]. 324 orbitales contractées de type gaussien (cGTOs) ont été considérées dans ce calcul. Vu que les états électroniques de WC sont de nature multi-configurationnelle nous avons utilisé la technique *Complete Active Space Self Consistent Field* (CASSCF) [46,47], suivi par la méthode *Internally Contracted Multi Reference Configuration Interaction* (IC-MRCI) [48,49]. Pour plus de précision, les corrections de Davidson MRCI+Q [50] ont été rajoutées pour approcher les termes de quadruples excitations. Au niveau de CASSCF, les orbitales atomiques 5d et 6s de l'atome W et les orbitales atomiques 2s et 2p de C forment l'espace actif. Les orbitales internes sont pris gelées. Les orbitales moléculaires de l'espace actif sont (4-8) σ , (2-4) π et de 1 δ . Tous les états électroniques de même multiplicité de spin ont été calculés en même poids en utilisant la procédure de moyen d'états implémentée dans le code MOLPRO. Ainsi, nous avons plus 4984, 7440, 3080, 486 et 24 *Configuration State Functions* (CSFs) dans chaque symétrie dans le groupe C_{2v} lors de calcul des états électroniques singulets, triplets, quintuplets, septets et nonets de WC et 4872, 1263 et 104 lors de calcul des états électroniques quartets, sextets et octets de WC⁺, respectivement. Toutes ces (CSFs) ont été prises comme référence pour les calculs au niveau MRCI. Nous avons plus de 41.5*10⁸ (93.9*10⁶), 7.6*10⁸(10.9*10⁶), 4.5*10⁸(9.1*10⁶), 1.2*10⁸(7.6*10⁶) et 1.09*10⁷(1.04*10⁶) CSFs non-contractées (contractées) par symétrie C_{2v} pour la molécule WC et 4.1*10⁸ (4.6*10⁶), 1.5*10⁸(3.1*10⁶) et 2.3*10⁸(2.3*10⁶) pour la molécule WC⁺.

Les éléments chimiques Cr, Mo et W appartiennent au groupe VIA du tableau périodique ayant 6e dans la couche externe nd (n+1)s avec n=3, 4 et 5 respectivement. Cr et Mo ont pour terme spectroscopique fondamental ⁷S₃(3d⁵(⁶S)4s¹) suivi par ⁵S₂(3d⁵(⁶S)4s¹) et ensuite ⁵D₀(3d⁴(⁵D)4s²) avec des écarts énergétiques de séparation ⁷S-⁵D importants de l'ordre 7750.78 cm⁻¹ et 10965.94 cm⁻¹ [51,52] respectivement, alors que l'atome W avec la configuration électronique de valence [60]5s²5p⁶5d⁴6s² présente ses termes spectroscopiques ⁷S (5d⁵6s¹) et ⁵D (5d⁴6s²) très proches en énergie. Sans tenir compte des effets du couplage spin orbite, le terme ⁷S est fondamental comme pour Cr et Mo, alors qu'en présence de couplage spin orbite, le terme spectroscopique fondamental est ⁵D₀. De ce fait l'étude théorique de l'atome de W était la tâche la plus dure au cours de ce travail. Les termes spectroscopiques spin orbite de l'atome W ont été recherchés théoriquement pour la première fois par Balasubramanian [34]. Dans ce chapitre nous avons réexaminé ce type de calcul à un

niveau très précis tenant compte à la fois des effets de corrélation et du couplage spin orbite en adoptant la méthode MRCI et en introduisant des états électroniques hauts en énergie tels que ³P et ³F de W, par répartition de six électrons de valence de W sur tous les orbitales atomiques formants l'espace actif dont le moment angulaire totale soit égale à la valeur J du terme spectroscopique considéré. Nous avons calculé aussi les énergies de séparation entre les termes spectroscopiques –J de W⁺(⁶D, ⁶S) et C+(²P) au niveau CASSCF/MRCI+SO/aug-cc-pV5Z (-PP).

III.3 RESULTATS

IV3.1 Calcul des énergies de transition de W, W⁺, C et C⁺

Nous avons effectué le calcul quantique des énergies électroniques des termes spectroscopiques de W et W⁺ sans et avec couplage spin orbite. Les résultats sont regroupés dans les tableaux 4 et 5, respectivement. Dans le tableau 1 on voit qu'en absence de couplage spin orbite, **le terme ⁷S de W est le terme fondamental suivi du terme ⁵D** avec une énergie de séparation ⁷S-⁵D de l'ordre de 0,33 eV soit 2683 cm⁻¹ au niveau CASSCF/aug-cc-pV5Z (-PP). Cette séparation est trouvée de l'ordre de 0,31 eV soit de 2523 cm⁻¹ au niveau MRCI/aug-cc-pV5Z (-PP), et reste inchangée au niveau MRCI+Q/ aug-cc-pV5Z (-PP) (0,313 eV soit 2526 cm⁻¹). **En présence du couplage spin orbite l'ordre est inversé et le terme ⁵D₀ correspond au terme spectroscopique fondamental** avec une énergie de séparation ⁵D₀-⁷S₃ de 0,27 eV soit 2150 cm⁻¹ au niveau CASSCF+SO/aug-cc-pV5Z(-PP), cette énergie de séparation s'est trouvée améliorée au niveau MRCI+SO/aug-cc-pV5Z(-PP) (0,33 eV, 2713 cm⁻¹) en bon accord avec l'expérience 2951cm⁻¹ [53]. Par conséquent, les effets du couplage spin orbite au niveau de l'atome W stabilise l'orbitale 6s par rapport à 5d avec la configuration électronique externe **6s²5d⁴** de W. Les tableaux 3 et 4 représentent les termes spectroscopiques ainsi que les énergies de séparation de C et C⁺, respectivement.

Tableau 4 : Energies de séparation atomique de W comparées aux valeurs expérimentales

				CASSCF/ aug-cc-pV5Z(-PP)		MRCI/ aug-cc-pV5Z(-PP)		Expérience (*)
Etats-Ω	CASSCF	MRCI	MRCI+Q	H _{el} + H _{SO} (u.a)	ΔE _{SO} (cm ⁻¹)	H _{el} + H _{SO} (u.a)	ΔE _{SO} (cm ⁻¹)	
W								
⁵ D ₀	-66.707414	-66.795219	-66.799616	-66.728722	0.00	-66.819337	0.00	0.00
⁵ D ₁				-66.723197	1212	-66.812438	1514	1670
⁷ S ₃	-66.718922	-66.806974	-66.810960	-66.718923	2150	-66.806974	2713	2951
⁵ D ₂				-66.715713	2855	-66.804078	3348	3325
⁵ D ₃				-66.707366	4687	-66.795760	5174	4830
⁵ D ₄				-66.700564	6180	-66.788073	6861	6251
³ P ₀	-66.64760669	-66.747603	-66.753025	-66.676679	11422	-66.775462	9629	9258
³ P ₁				-66.655465	16076	-66.754603	14207	13307
³ F ₂				-66.637511	20018	-66.739558	17509	-
³ P ₂				-66.627779	22154	-66.729207	19781	19253
³ F ₃				-66.624892	22788	-66.725243	20651	-

*Référence [53].

Tableau 5 : Energies de séparation atomique de W⁺ comparées aux valeurs expérimentales.

				CASSCF/ aug-cc-pV5Z(-PP)		MRCI/ aug-cc-pV5Z(-PP)		Expérience (*)
Etats-Ω	CASSCF	MRCI	MRCI+Q	H _{el} + H _{SO} (u.a)	ΔE _{SO} (cm ⁻¹)	H _{el} + H _{SO} (u.a)	ΔE _{SO} (cm ⁻¹)	
W⁺								
⁶ D _{1/2}	-66.454122	-66.516001	-66.517753	-66.471432	0.00	-66.535359	0.00	0.00
⁶ D _{3/2}				-66.467213	926	-66.530514	1064	1518
⁶ D _{5/2}				-66.460898	2312	-66.523394	2626	3172
⁶ D _{7/2}				-66.453077	4029	-66.514984	4472	4716
⁶ D _{9/2}				-66.444346	5945	-66.506948	6236	6147
⁶ S _{5/2}	-66.454039	-66.516209	-66.5179987	-66.418323	11656	-66.489463	10073	7420

*Référence [54].

Tableau 6 : Energies de séparation atomique de C comparée aux valeurs expérimentales

Etat	CASSCF/AV5Z		MRCI/AV5Z		Expérience (cm ⁻¹)
	$H_{el} + H_{SO}$ (u.a)	ΔE_{SO} (cm ⁻¹)	$H_{el} + H_{SO}$ (u.a)	ΔE_{SO} (cm ⁻¹)	
C					
³ P ₀	-37.70546091	0.00	-37.78668156	0.00	0.00 ^(a)
³ P ₁	-37.70540234	12	-37.78662102	13	16 ^(a)
³ P ₂	-37.70528624	38	-37.78650096	39	43 ^(a)
¹ D ₂	-37.64801866	12607	-37.74014964	101212	10192 ^(b)
¹ S ₀	-37.60924826	21116	-37.68881238	21479	21648 ^(b)

(a) Référence [55]

(b) Référence [56]

 Tableau 7 : Energies de séparation atomique de C⁺ comparée aux valeurs expérimentales

Etats- Ω	MRCI/ aug-cc-pV5Z (-PP)					Expérience*
	CASSCF	MRCI	MRCI+Q	$H_{el} + H_{SO}$ (u.a)	ΔE_{SO} (cm ⁻¹)	
C⁺						
² P _{1/2}	-	-	-	-37.37475003	0.00	0.00
	37.29217210	37.37456416	37.37947048			
² P _{3/2}				-37.37447122	61.19	63.42

*Référence [57].

A travers ces résultats nous avons présenté aussi les énergies électroniques relatives des termes spectroscopiques triplets (³P) et (³F) de l'atome W qui n'ont été jamais recherchés théoriquement auparavant. Le calcul quantique au niveau CASSCF+SO/aug-cc-pV5Z (-PP) a sous-estimé les écarts énergétiques des six premiers termes spin orbite de l'atome W, alors que les écarts énergétiques des autres termes spectroscopiques excités sont trouvés surestimés à cette étape de calcul. L'introduction des effets de corrélation électronique dynamique au niveau de calcul MRCI+SO/aug-cc-pV5Z (-PP) a reproduit les écarts expérimentaux. Nous avons aussi présenté pour la première fois un calcul spin orbite concernant le cation W⁺.

Concernant l'atome C et son cation C⁺, nos résultats sont en très bon accord avec ceux disponibles dans la littérature. La qualité de la base utilisée est largement suffisante pour reproduire les écarts énergétiques expérimentaux et la succession des états spin orbite de C et C⁺. Le calcul au niveau CASSCF+SO/aug-cc-pV5Z (-PP) a surestimé les valeurs

expérimentales des écarts énergétiques entre les termes spectroscopiques excités singulets 1D_0 et 1S_0 , alors qu'au niveau MRCI+SO/aug-cc-pV5Z (-PP) nos valeurs reproduit parfaitement l'expérience.

Nous avons illustré dans la figure 4 les niveaux énergétiques des termes spectroscopiques de W calculés par différentes méthodes.

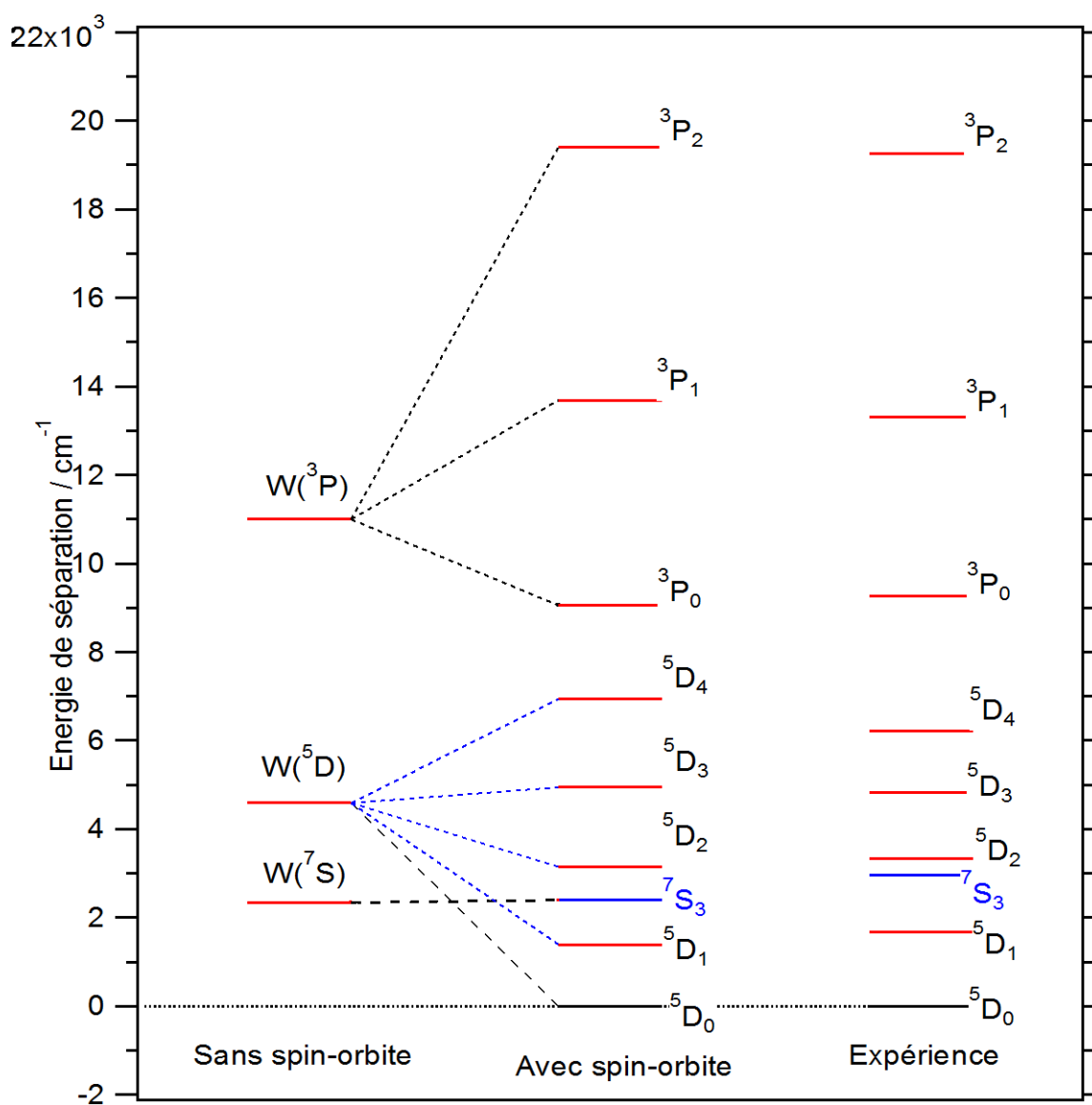


Figure 4 : Succession énergétique des termes spectroscopiques de W calculés au niveau MRCI/aug-cc-pV5Z (-PP) et au niveau MRCI+SO/aug-cc-pV5Z (-PP). La référence énergétique correspond à l'énergie du terme spectroscopique fondamental 5D_0 de W.

Ces résultats démontrent que les effets spin orbite jouent un rôle primordial pour donner un ordre correct des états $-J$ et aussi pour donner plus de précision. L'erreur entre les valeurs calculées théoriquement et celles trouvées expérimentalement est de l'ordre de 10% pour l'atome neutre. Cette déviation devienne de l'ordre de 30% pour quelques termes $-J$ de W^+ . Ces écarts ne sont pas étrange pour ce métal 5d puisque l'ensemble des données atomiques utilisées pour l'optimisation de la base aug-cc-pV5Z (-PP) ne comprend pas la structure spécifique spin orbite de l'ion W^+ .

IV3.2 Première potentiel ionisation IE1 de W

Les énergies électroniques des termes spectroscopiques fondamentaux de W et W^+ ont été utilisées dans l'étape suivante pour déterminer le potentiel d'ionisation IE1 de W d'après la voie d'ionisation suivante : $W (^7S \text{ ou } ^5D) \rightarrow W^+ (^6D_{1/2}) + e^-$. Le tableau suivant représente les résultats d'IE1 obtenus par les différentes méthodes.

Tableau 8 : Première potentiel d'ionisation (IE1) en eV de l'atome de tungstène W.

	W (7S)	W (5D)
Méthode/base	IE1	IE1
MRCI/aug-cc-pV5Z(-PP)	7.87	7.55
MRCI+Q/aug-cc-pV5Z(-PP)	7.60	7.62
MRCI+SO/aug-cc-pV5Z(-PP)	7.60	7.93
Expérience *		7.86403

*Référence [35].

IE1 est la différence énergétique entre l'énergie électronique de $W^+ (^6D)$ et celle de W ($^7S, ^5D$), suivant la voie d'ionisation précitée.

En Considérant voie d'ionisation $W (^5D_0) \rightarrow W^+ (^6D_{1/2}) + e^-$, la valeur d'IE1 calculée au niveau MRCI+SO/aug-cc-pV5Z (-PP) est de l'ordre de 7.93 eV en bon accord avec la valeur trouvée expérimentalement. Ce qui valide notre modèle du calcul théorique MRCI+SO/aug-cc-pV5Z (-PP).

III.3.2 Etats électroniques de WC

Après avoir déterminé les énergies électroniques des termes spectroscopiques des fragments atomiques (W et C) de la molécule WC, nous avons recherché les courbes d'énergie potentielle des états électroniques (Λ - Σ) de la molécule WC qui corrélerent avec les premières limites de dissociation. Dans le tableau 9 nous avons présenté les états moléculaires issus des quatre premières limites de dissociation

Tableau 9 : états électroniques (Λ - Σ) de la molécule WC corrélerent avec les quatre premières limites de dissociation et énergies de séparation en eV calculées au niveau MRCI+SO/aug-cc-pV5Z (-PP)

Limite de dissociation de WC	Energie de séparation		Etats moléculaires Λ - Σ
	Ce travail	Expérience	
W(⁵ D ₀) + C(³ P ₀)	0.00	0.00	⁷ Σ^+ , ⁷ $\Sigma^-(2)$, ⁷ $\Pi(3)$, ⁷ $\Delta(2)$, ⁷ Φ , ⁵ Σ^+ , ⁵ $\Sigma^-(2)$, ⁵ $\Pi(3)$, ⁵ $\Delta(2)$, ⁵ Φ , ³ Σ^+ , ³ $\Sigma^-(2)$, ³ $\Pi(3)$, ³ $\Delta(2)$, ³ Φ
W(⁷ S ₃) + C(³ P ₀)	0.34	0.36	⁹ Σ^- , ⁹ Π , ⁷ Σ^- , ⁷ Π , ⁵ Σ^- , ⁵ Π
W(³ P ₀), C(³ P ₀)	1.19	1.15	⁵ $\Sigma^+(2)$, ⁵ Σ^- , ⁵ $\Pi(3)$, ⁵ $\Delta(3)$, ⁵ $\Phi(2)$, ⁵ Γ , ³ $\Sigma^+(2)$, ³ Σ^- , ³ $\Pi(3)$, ³ $\Delta(3)$, ³ $\Phi(2)$, ³ Γ , ¹ $\Sigma^+(2)$, ¹ Σ^- , ¹ $\Pi(3)$, ¹ $\Delta(3)$, ¹ $\Phi(2)$, ¹ Γ ,
W(³ F ₂), C(³ P ₀)	2.1709	-	⁵ $\Sigma^+(2)$, ⁵ Σ^- , ⁵ $\Pi(2)$, ⁵ Δ , ³ $\Sigma^+(2)$, ³ Σ^- , ³ $\Pi(2)$, ³ Δ , ¹ $\Sigma^+(2)$, ¹ Σ^- , ¹ $\Pi(2)$, ¹ Δ
87 états Λ - Σ			

Les quatre limites de dissociation sont proches en énergie, à partir d'un domaine d'énergie entre 0 et 2 eV, 87 états électroniques au total peuvent être issus. Les limites de dissociation ont été positionnées en utilisant les calculs quantiques au niveau MRCI+SO/aug-cc-pV5Z (-PP) pour les atomes W et C. Les courbes d'énergie potentielle des états électroniques les plus bas en énergie ont été recherchées dans ce travail. La figure 5 représente l'évolution des courbes d'énergie potentielle en fonction de la distance internucléaire au niveau MRCI+Q/aug-cc-pV5Z(-PP) des états électroniques (Λ - Σ) de multiplicité de spin singulet, triplet, quintuplet, septet et nonet issus de quatre premières limites de dissociation de la molécule WC. L'état fondamental X³ Δ de WC corréle avec la limite de dissociation W(⁵D) + C(³P).

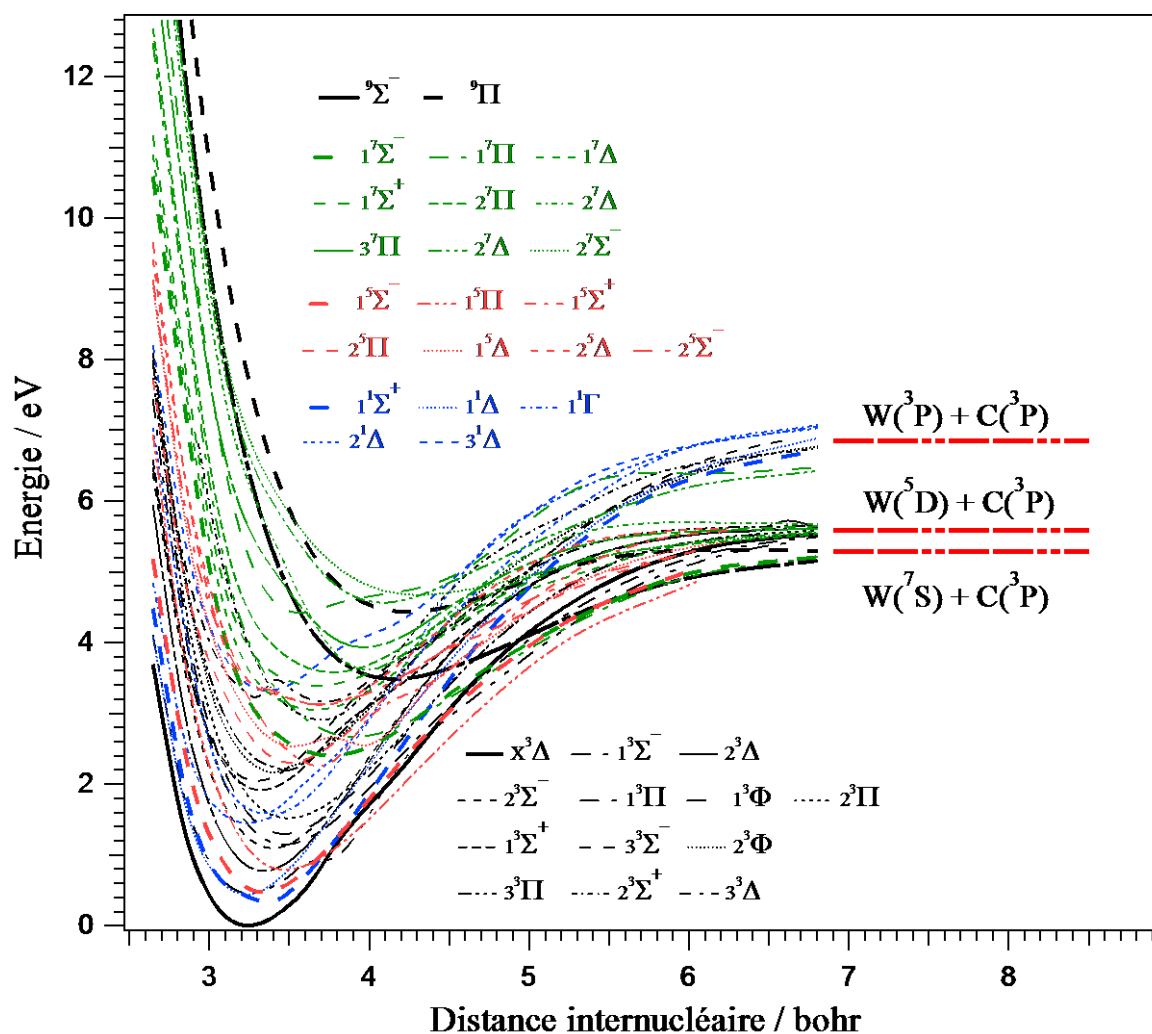


Figure 5 : Courbes d'énergie potentielle des états électroniques de WC calculées au niveau MRCI+Q/aug-cc-pV5Z (-PP). La référence énergétique correspond au minimum de l'état fondamental $X^3\Delta$.

Les trois premières limites de dissociation $W(^7S)+C(^3P)$, $W(^5D) + C(^3P)$ et $W(^3P)+C(^3P)$ ont été localisées à 5.281 eV, 5.589 eV et 6.857 eV respectivement en dessus du minimum de l'état fondamental $X^3\Delta$ de la molécule WC, ce qui démontre que cette molécule est fortement stable. Tous les états trouvés sont dans l'intervalle de 0 à 5 eV de l'état fondamental ce qui démontre la forte densité d'états électroniques près du minimum de l'état fondamental et favorise la nature multiconfigurationnelle pour ces états. Chaque état électronique recherché dans cette étape présente un puits de potentiel. Les états électroniques de bas spin ont été trouvés plus stables par rapport à ceux de haut spin, ces états présentent des puits plus profonds et ils sont stabilisés par échange de spin, alors que les autres sont stabilisés par les effets de corrélation électronique.

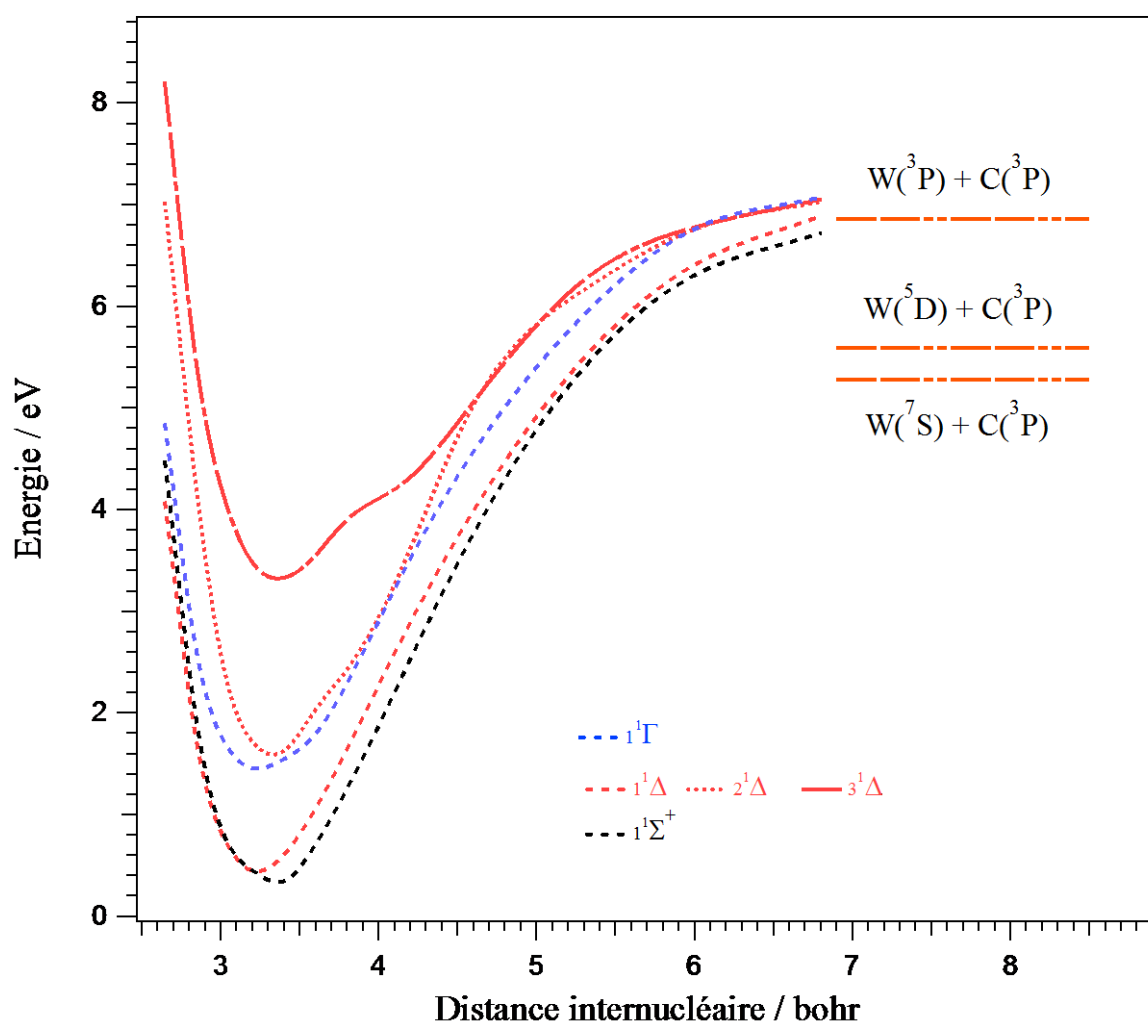


Figure 6 : Courbes d'énergie potentielle des états électroniques singulets de WC calculées au niveau MRCI+Q/ aug-cc-pV5Z (-PP). La référence énergétique correspond au minimum de l'état fondamental $X^3\Delta$.

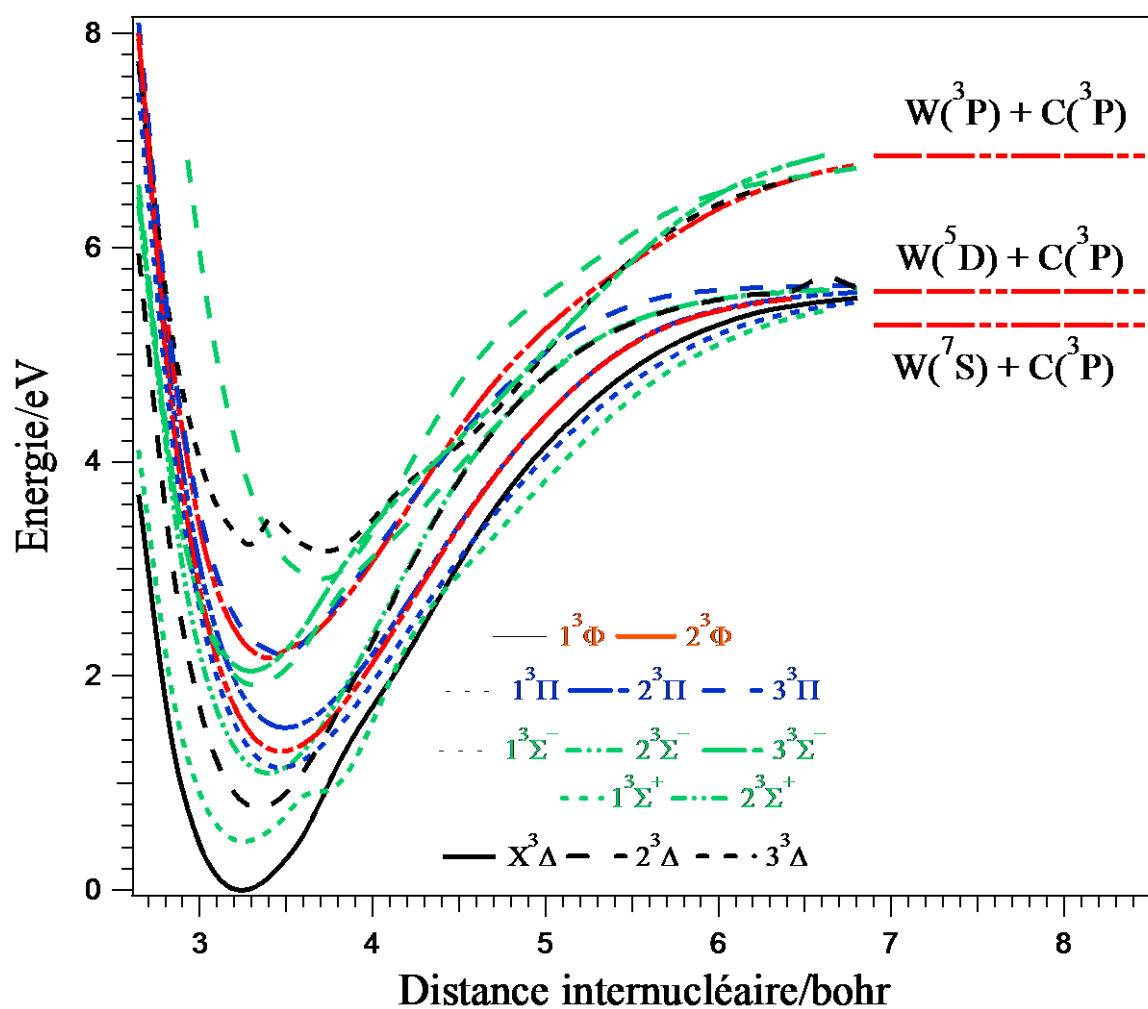


Figure 7 : Courbes d'énergie potentielle des états électroniques triplets de WC calculées au niveau MRCI+Q/ aug-cc-pV5Z (-PP), la référence énergétique correspond au minimum de l'état fondamental $X^3\Delta$.

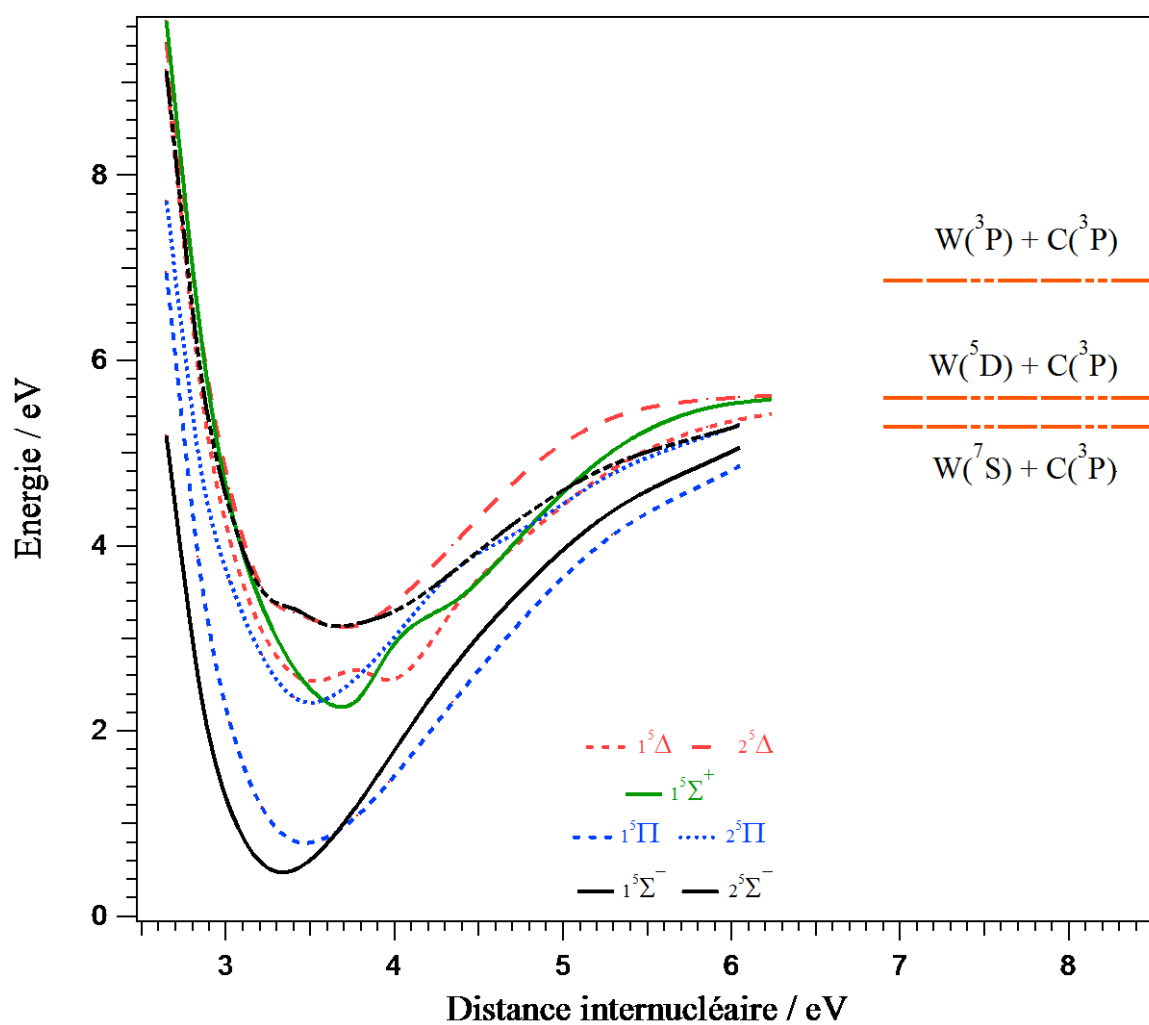


Figure 8 : Courbes d'énergie potentielle des états électroniques quintuplets de WC calculées au niveau MRCI+Q/ aug-cc-pV5Z (-PP). La référence énergétique correspond au minimum de l'état fondamental $X^3\Delta$.

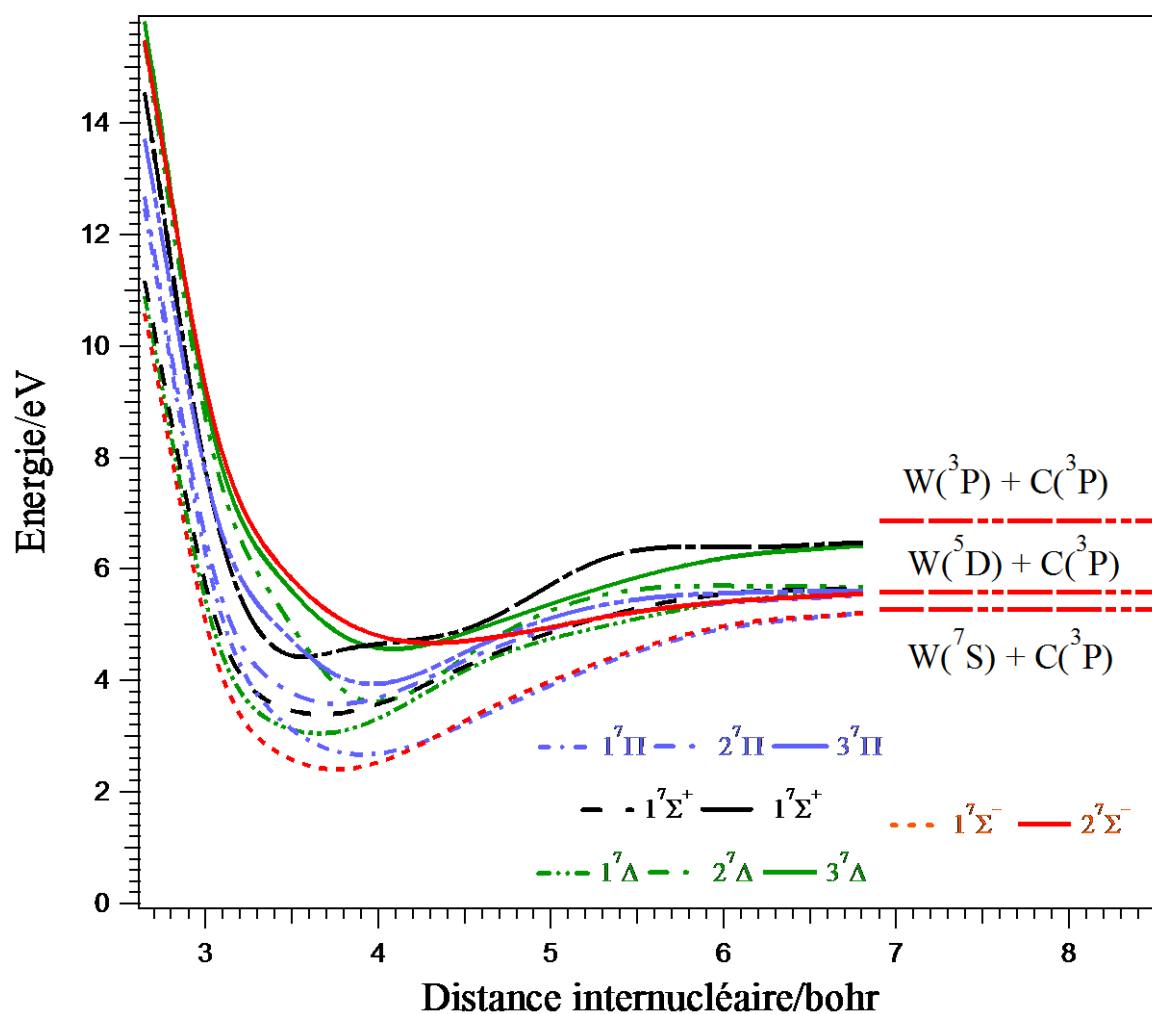


Figure 9 : Courbes d'énergie potentielle des états électroniques septets de WC calculées au niveau MRCI+Q/ aug-cc-pV5Z (-PP). La référence énergétique correspond au minimum de l'état fondamental $X^3\Delta$.

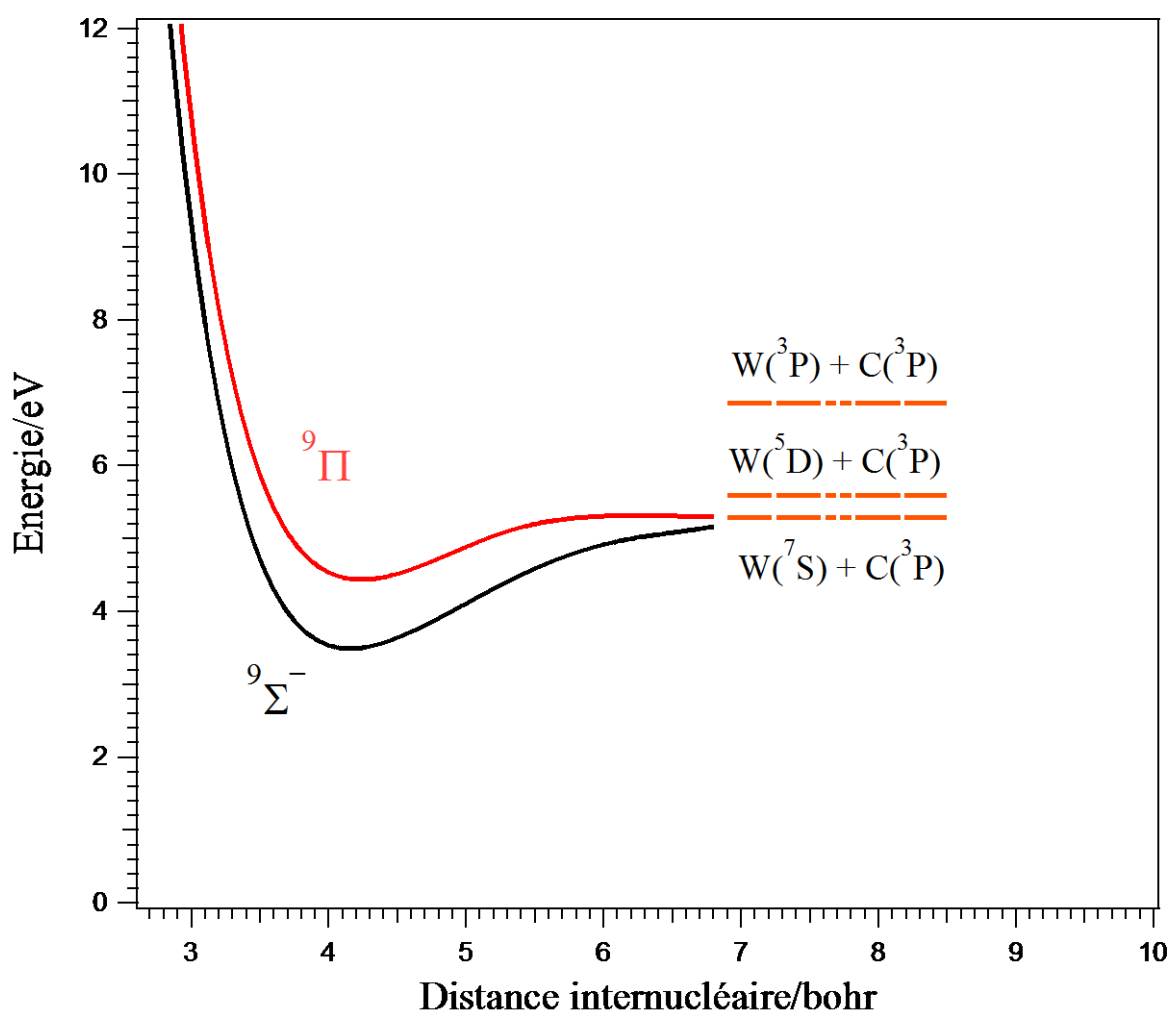


Figure 10 : Courbes d'énergie potentielle des états électroniques nones de WC calculées au niveau MRCI+Q/ aug-cc-pV5Z (-PP). La référence énergétique correspond au minimum de l'état fondamental $X^3\Delta$.

Les configurations électroniques dominantes des premiers états électroniques moléculaires de WC sont représentées dans le tableau 10 ainsi que leurs énergies d'excitation verticales (T_0 en eV) correspondante à la différence énergétique 0-0 (niveau vibrationnel $v=0$ de l'état excité par rapport au même niveau de l'état fondamental). La référence énergétique correspond à l'énergie de niveau vibrationnel $v=0$ de l'état fondamental $X^3\Delta$ de WC.

Les configurations des états électroniques excités de WC sont générés par le promouvoir d'un, de deux, de trois ou de quatre électrons des orbitales moléculaires internes vers les orbitales moléculaires externes de la couche de valence comprenant les orbitales moléculaires $(4-7)\sigma$, $(2-3)\pi$ et 1δ . Beaucoup de croisements évités ont été observés au niveau des courbes

En plus des états électroniques déjà trouvés par Balasubramanian, nos calculs démontrent la présence de nouveaux états tels que $3^3\Delta$ avec un double puits. Les états singulets corréleront tous avec les deux limites de dissociation supérieures $W(^3P) + C(^3P)$ et $W(^3P) + C(^3P)$, par conséquent ces états peuvent être prédissociés par les états de multiplicité élevés. Les courbes démontrent l'existence des croisements évités entre les états électroniques tels que $2^3\Delta$ et $3^3\Delta$, $1^3\Sigma^+$ et $2^3\Sigma^+$, $1^3\Sigma^-$ et $2^3\Sigma^-$ et $2^3\Sigma^-$ et $3^3\Sigma^-$. Ce phénomène peut être observé aussi entre $1^7\Delta$ et $2^7\Delta$ et entre les états $2^7\Delta$ et $3^7\Delta$.

Tableau 10 : Configurations électroniques dominantes et énergies d'excitation verticale (T_0 en eV) des états électroniques de WC calculés dans ce travail. La différence énergétique correspond au minimum de l'état fondamental.

Termes	Configuration électronique dominante	T_0
$X^3\Delta$	$\dots 4\sigma^2 2\pi_u^4 5\sigma^2 6\sigma^1 1\delta^1$	0.00
$1^1\Sigma^+$	$\dots 4\sigma^2 2\pi_u^4 5\sigma^2 6\sigma^2 1\delta^0$	0.33
$1^1\Delta$	$\dots 4\sigma^2 2\pi^4 5\sigma^2 6\sigma^1 1\delta^1$	0.44
$1^3\Sigma^-$	$\dots 4\sigma^2 2\pi_u^4 5\sigma^1 6\sigma^1 1\delta^2$ & $\dots 4\sigma^2 2\pi_u^4 5\sigma^2 6\sigma^0 1\delta^2$ & $\dots 4\sigma^2 2\pi_u^4 5\sigma^1 6\sigma^1 1\delta^2$	0.46
$1^5\Sigma^-$	$\dots 4\sigma^2 2\pi_u^4 5\sigma^1 6\sigma^1 1\delta^2$	0.47
$2^3\Delta$	$\dots 4\sigma^2 2\pi_u^4 5\sigma^1 6\sigma^2 1\delta^1$ & $\dots 4\sigma^2 2\pi_u^4 5\sigma^1 6\sigma^0 1\delta^3$	0.77
$1^5\Pi$	$\dots 4\sigma^2 2\pi_u^3 5\sigma^2 6\sigma^1 1\delta^2$	0.79
$2^3\Sigma^-$	$\dots 4\sigma^2 2\pi_u^4 5\sigma^1 6\sigma^1 1\delta^2$ & $\dots 4\sigma^2 2\pi_u^4 5\sigma^2 6\sigma^0 1\delta^2$ & $\dots 4\sigma^2 2\pi_u^4 5\sigma^1 6\sigma^1 1\delta^2$	1.10
$1^3\Pi$	$\dots 4\sigma^2 2\pi_u^3 5\sigma^2 6\sigma^1 1\delta^2$	1.15
$1^3\Phi$	$\dots 4\sigma^2 2\pi_u^3 5\sigma^2 6\sigma^2 1\delta^1$	1.30
$1^1\Gamma$	$\dots 4\sigma^2 2\pi_u^4 5\sigma^1 6\sigma^1 1\delta^2$	1.45
$2^3\Pi$	$\dots 4\sigma^2 2\pi_u^3 5\sigma^2 6\sigma^1 1\delta^2$	1.52
$2^1\Delta$	$\dots 4\sigma^2 2\pi^4 5\sigma^1 6\sigma^2 1\delta^1$	1.59
$1^3\Sigma^+$	$\dots 4\sigma^2 2\pi_u^2 5\sigma^2 6\sigma^2 1\delta^2$	1.92
$2^1\Sigma^+$	$\dots 4\sigma^2 2\pi_u^2 5\sigma^2 6\sigma^2 1\delta^2$	2.04
$3^3\Sigma^-$	$\dots 4\sigma^2 2\pi_u^4 5\sigma^1 6\sigma^1 1\delta^2$ & $\dots 4\sigma^2 2\pi_u^4 5\sigma^2 6\sigma^0 1\delta^2$ & $\dots 4\sigma^2 2\pi_u^4 5\sigma^1 6\sigma^1 1\delta^2$	2.05
$2^3\Phi$	$\dots 4\sigma^2 2\pi_u^3 5\sigma^2 6\sigma^1 1\delta^2$	2.16
$3^3\Pi$	$\dots 4\sigma^2 2\pi_u^3 5\sigma^2 6\sigma^1 1\delta^2$	2.19
$1^5\Sigma^+$	$\dots 4\sigma^2 2\pi_u^2 5\sigma^2 6\sigma^2 1\delta^2$	2.26
$2^5\Pi$	$\dots 4\sigma^2 2\pi_u^3 5\sigma^1 6\sigma^2 1\delta^2$	2.30
1^1H	$\dots 4\sigma^2 2\pi_u^3 5\sigma^2 6\sigma^1 1\delta^2$	2.34
$1^7\Sigma^-$	$\dots 4\sigma^2 2\pi_u^3 5\sigma^1 6\sigma^1 1\delta^2 3\pi_g^1$	2.40
$1^5\Delta$	$\dots 4\sigma^2 2\pi_u^3 5\sigma^2 6\sigma^1 1\delta^1 2\pi_g^1$	2.54
$1^7\Pi$	$\dots 4\sigma^2 2\pi_u^2 5\sigma^2 6\sigma^1 1\delta^2 3\pi_g^1$	2.67
$2^3\Sigma^+$	$\dots 4\sigma^2 2\pi_u^2 5\sigma^2 6\sigma^2 1\delta^2$	2.91
$1^1\Delta$	$\dots 4\sigma^2 2\pi_u^3 5\sigma^1 6\sigma^1 1\delta^2 3\pi_g^1$	3.05
$2^5\Delta$	$\dots 4\sigma^2 2\pi_u^3 5\sigma^1 6\sigma^2 1\delta^1 2\pi_g^1$	3.12
$2^5\Sigma^-$	$\dots 4\sigma^2 2\pi_u^3 5\sigma^1 6\sigma^1 1\delta^2 2\pi_g^1$	3.13
$3^3\Delta$	$\dots 4\sigma^2 2\pi_u^4 5\sigma^1 6\sigma^2 1\delta^1$ & $\dots 4\sigma^2 2\pi_u^4 5\sigma^1 6\sigma^0 1\delta^3$	3.16
$3^1\Delta$	$\dots 4\sigma^2 2\pi^4 5\sigma^1 6\sigma^0 1\delta^3$	3.32
$1^7\Sigma^+$	$\dots 4\sigma^2 2\pi_u^2 5\sigma^2 6\sigma^1 1\delta^2 7\sigma^1$	3.39
$9^1\Sigma^-$	$\dots 4\sigma^2 2\pi_u^2 5\sigma^1 6\sigma^1 1\delta^2 \pi_g^1 7\sigma^1$	3.49
$2^7\Pi$	$\dots 4\sigma^2 2\pi_u^3 5\sigma^1 6\sigma^1 1\delta^2 7\sigma^1$	3.58
$2^7\Delta$	$\dots 4\sigma^2 2\pi_u^3 5\sigma^1 6\sigma^1 1\delta^1 3\pi_g^1 7\sigma^1$	3.62
$3^7\Pi$	$\dots 4\sigma^2 2\pi_u^2 5\sigma^1 6\sigma^2 1\delta^2 2\pi_g^1$	3.94
$9^1\Pi$	$\dots 4\sigma^2 2\pi_u^2 5\sigma^1 6\sigma^1 1\delta^2 \pi_g^2$	4.43
$3^7\Delta$	$\dots 4\sigma^2 2\pi_u^2 5\sigma^2 6\sigma^1 1\delta^2 7\sigma^1$	4.57
$2^7\Sigma^-$	$\dots 4\sigma^2 2\pi_u^3 5\sigma^1 6\sigma^0 1\delta^2 3\pi_g^1 7\sigma^1$	4.67

(...): $1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^4 3\sigma^2$

III.3.3 Spectroscopie de WC

Le tableau 11 représente les constantes spectroscopiques des états électroniques de WC obtenues à partir de nos courbes d'énergie potentielle calculées au niveau MRCI+Q/aug-cc-pV5Z (-PP) comparées aux valeurs disponibles dans la littérature. Ces constantes sont la distance d'équilibre (r_e en Å), la constante rotationnelle (B_e cm⁻¹), le terme de vibration-rotation (α_e en cm⁻¹), le nombre d'onde harmonique (ω_e en cm⁻¹), ainsi que le terme anharmonique ($\omega_e x_e$ en cm⁻¹). Ce tableau montre que les géométries d'équilibre sont en bon accord avec les études précédentes. Pour l'état fondamental $X^3\Delta$, la distance d'équilibre $r_e = 1.714$ Å est en bon accord avec la valeur expérimentale obtenue par (*Resonant Two-Photon Ionization Spectroscopy*) R2PSI [33], et diffère de 0.015 Å de la valeur théorique obtenue par Balasubramanian [34]. Le nombre d'onde harmonique diffère de 0.04 cm⁻¹ de la valeur obtenue par R2PSI [33].

La spectroscopie des carbures diatomiques du groupe VI du tableau périodique CrC, MoC et WC est maintenant connue.

L'état électronique fondamental des deux carbures CrC et MoC est de symétrie $X^3\Sigma^-$ avec la configuration dominante $1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^4 1\delta^2 3\sigma^0$, alors que WC a pour état fondamental $X^3\Delta$ avec la configuration électronique dominante $4\sigma^2 2\pi_u^4 5\sigma^2 6\sigma^1 1\delta^1$. Ceci est dû aux effets de couplage spin orbite stabilisant de l'orbital 6s par rapport à 5d dans le cas de W. par conséquent stabilisation de l'orbital 6σ dans la molécule WC par rapport à 1δ. Dans le cas de CrC et MoC les orbitales 4s et 5s sont déstabilisés par rapport à 3d et à 4d, respectivement, ce qui conduit à la déstabilisation de l'orbital moléculaire σ par rapport à δ dans ce cas.

La figure 11 représente le diagramme qualitatif de la corrélation des orbitales moléculaires de l'état fondamental de la molécule WC.

Tableau 11 : Constantes spectroscopiques en cm⁻¹, à l'exception de R_e qui est en Å des états électroniques de WC déduites depuis nos courbes d'énergie potentielle calculées au niveau MRCI+Q/ aug-cc-pV5Z (-PP).

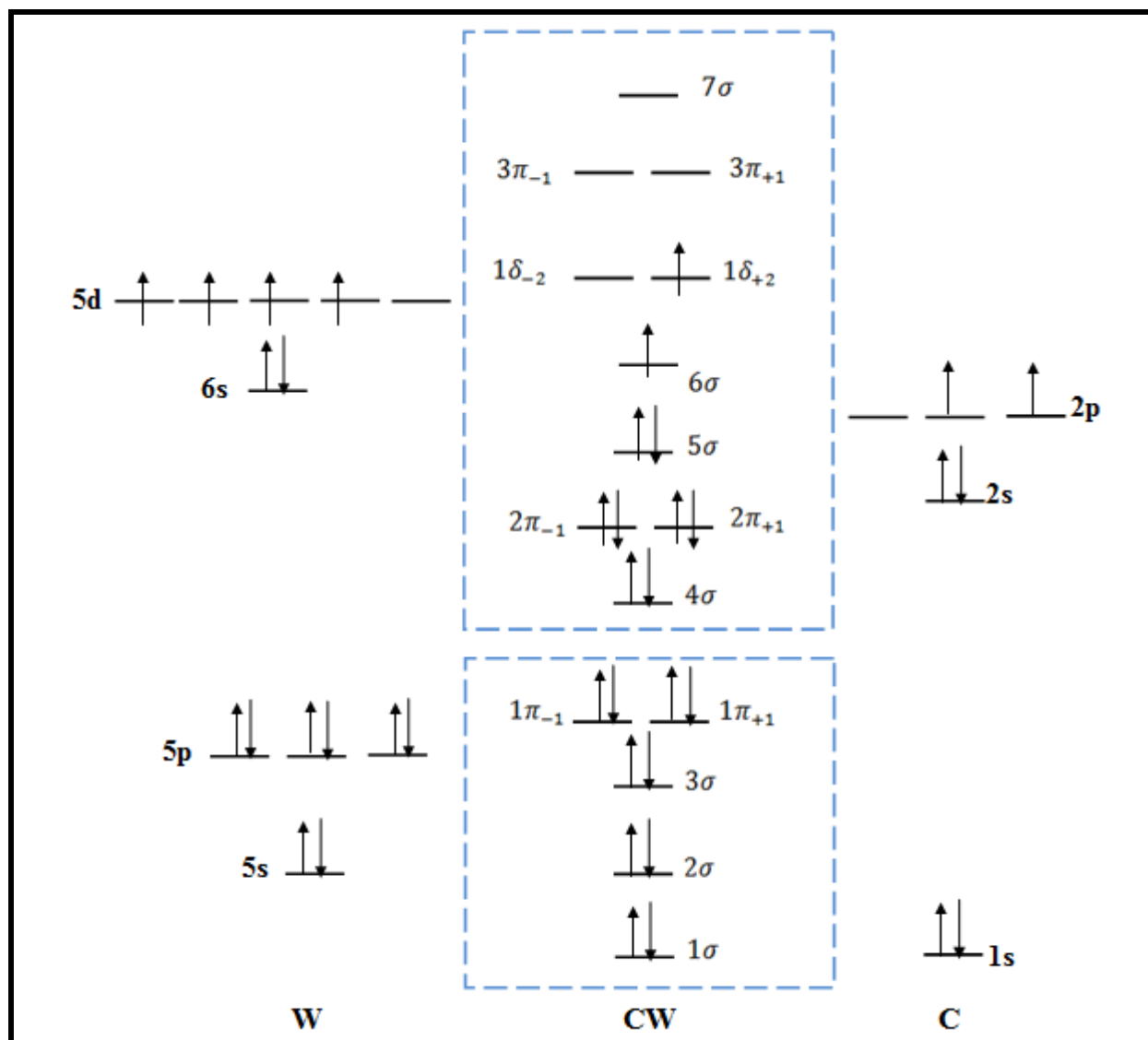
Etat	Méthode	R _e	ω _e	ω _e X _e	G ₀	B _e	α _e
Etats Λ+Σ							
X ³ Δ	MRCI+Q ^(a)	1.7146	979.0	4.0	494.7	0.5084	0.0034
	(FO+MR)CI ^(b)	1.727	977.5				
	Expérience ^(c)	1.713	983.4	10.8			
1 ¹ Σ ⁺	MRCI+Q ^(a)	1.7815	1070.2	-68.7	509.4	0.4712	-0.0125
	(FO+MR)CI ^(b)	1.736	1074.6				
1 ¹ Δ	MRCI+Q ^(a)	1.7072	1032.5	-2.2	516.3	0.5131	0.0031
	(FO+MR)CI ^(b)	1.743	1018.9				
1 ³ Σ ⁻	MRCI+Q ^(a)	1.7209	951.1	-4.1	477.5	0.5049	0.0046
	(FO+MR)CI ^(b)	1.769	923.0				
1 ⁵ Σ ⁻	MRCI+Q ^(a)	1.7665	981.4	-6.5	487.3	0.4792	0.0010
	(FO+MR)CI ^(b)	1.783	1524.8				
2 ³ Δ	MRCI+Q ^(a)	1.7670	1034.9	-4.4	515.9	0.4789	0.002
	(FO+MR)CI ^(b)	1.778	851.5				
1 ⁵ Π	MRCI+Q ^(a)	1.9516	1118.6	-19.7	556.6	0.3926	-0.0075
	(FO+MR)CI ^(b)	1.852	885.7				
1 ³ Π	MRCI+Q ^(a)	1.8762	1900.0		374.6	0.4248	-0.0385
1 ³ Φ	MRCI+Q ^(a)	1.8354	900.9	-7.9	447.6	0.4439	0.0028
	(FO+MR)CI ^(b)	1.840	927.8				
1 ¹ Γ	MRCI+Q ^(a)	1.7044	877.6	-43.2	423.4	0.5148	0.0131
1 ³ Σ ⁺	MRCI+Q ^(a)	1.7569	991.1	-8.5	492.2	0.4845	0.0029
3 ³ Σ ⁻	MRCI+Q ^(a)	1.7443	982.5	0.7	492.1	0.4914	0.0027
2 ³ Φ	MRCI+Q ^(a)	1.7805	1291.2		564.8	0.4717	0.0222
1 ⁵ Σ ⁺	MRCI+Q ^(a)	1.9516	1118.1	-19.7	556.4	0.3926	-0.0075
1 ⁵ Δ	MRCI+Q ^(a)	1.8774	760.5	61.5	381.3	0.4242	-0.0010
2 ³ Σ ⁺	MRCI+Q ^(a)	1.9595	906.9	-3.8	454.0	0.3894	-0.0049
2 ⁵ Δ	MRCI+Q ^(a)	2.0609	1403.3	-35.8	476.2	0.3520	0.0133
9 ⁹ Σ ⁻	MRCI+Q ^(a)	2.2010	539.6	-4.8	268.2	0.3087	0.0022
	(FO+MR)CI ^(b)	2.182	577.4				
9 ⁹ Π	MRCI+Q ^(a)	2.2432	494.7	-2.9	246.7	0.2971	0.0024

(a) Ce travail

(b) Référence [34].

(c) Référence [35].

Figure 11 : Diagramme qualitatif des orbitales moléculaires de WC dans son état fondamental.



D'après l'analyse des orbitales moléculaires de WC, on constate que l'orbitale 6σ a un caractère de $-87.2\% (6s)W + 39.2\% (5d_z^2)W + 19.1\% (6p_z)W + 15.9\% (2s)C$, cette orbitale est trouvée plus stable de point de vue énergétique par rapport à 1δ qui est purement atomique ($99.5\% (5d_{x^2-y^2})W$, $99.4\% (5d_{xy})W$) ceci est dû aux effets relativistes, et par conséquent $X^3\Delta$ est l'état fondamental WC. Par ailleurs, dans le cas de MoC et CrC l'orbitale 6σ est en dessus de l'orbitale 1δ et par conséquent l'état fondamental de ces molécules est de symétrie $X^3\Sigma^-$.

On remarque aussi la participation des orbitales $6s$ et $5d$ de W aux configurations électroniques de WC en favorisant le caractère multi-configurationnel de WC. Le tableau 12 donne l'expression des orbitales moléculaires de WC en fonction des orbitales atomiques.

Tableau 12 : Expression des orbitales moléculaires de WC en fonction des orbitales moléculaires calculées au niveau CASSCF/ aug-cc-pV5Z (-PP).

Orbitale	Expression
1σ	100% (1s) C
2σ	100% (5s) W
3σ	99.9% (5p _z) W
1π	99.9% (5p _x) W, 99.9% (5p _y) W
4σ	$43.7\% (6s) W - 15.6\% (5p_z) W + 23.8\% (6p_z) W + 43.3\% (5d_z^2) W + 89.1\% (2s) C - 16.5\% (2p_z) C$
2π	$68.5\% (5d_{xz}) W + 62\% (2p_x) C$, $68.5\% (5d_{yz}) W + 62\% (2p_y) C$
5σ	$-35.5\% (6s) W - 65.2\% (5d_z^2) W + 28.1\% (2s) C - 37.1\% (2s) C + 74.3\% (2p_z) C$
6σ	$-87.2\% (6s) W + 39.2\% (5d_z^2) W + 19.1\% (6p_z) W + 15.9\% (2s) C$
1δ	$99.5\% (5d_{x^2-y^2}) W$, $99.4\% (5d_{xy}) W$
2π	$74.3\% (5d_{xz}) W - 88.2\% (2p_x) C$, $74.3\% (5d_{yz}) W - 88.2\% (2p_y) C$
7σ	$-30.9\% (6d_0) W - 26.8\% (6p_z) W - 40.3\% (7p_z) W - 27.7\% (2s) C + 89.9\% (2p_z) C$

III.3.4.2 Courbes d'énergie potentielle de WC après considération du couplage spin orbite

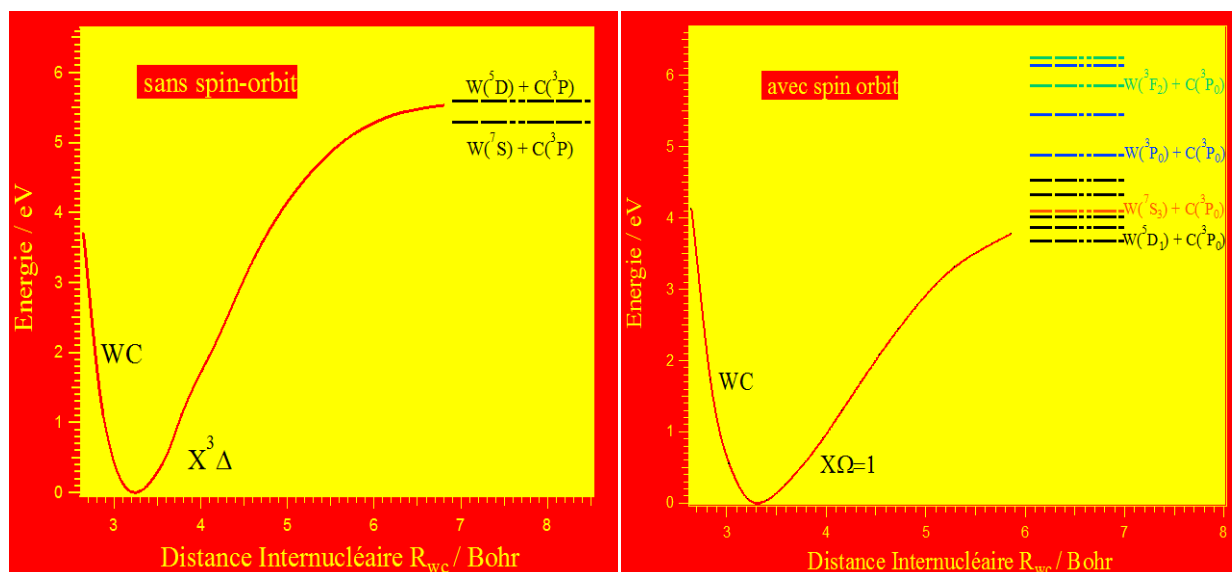


Figure 12-a : courbe d'énergie potentielle de l'état fondamental de la molécule WC calculée au niveau de la méthode MRCI+Q/aug-cc-pV5Z (-PP). La référence énergétique correspond au minimum de l'état fondamental.

Figure 12-b : courbe d'énergie potentielle de l'état fondamental de la molécule WC calculée au niveau de la méthode MRCI+SO/aug-cc-pV5Z (-PP). La référence énergétique correspond au minimum de l'état fondamental.

Les moments angulaires orbitales individuels ℓ des électrons sont combinés pour donner le moment angulaire total L . De la même manière les moments de spin individuels s de chaque électron se combinent pour donner le moment de spin total S . Puis ces deux moment L et S peuvent être couplés pour donner le moment angulaire total J . les valeurs de J sont entre $|L-S|$ et $L+S$. les projections Λ et Σ de L et S sur l'axe internucléaire, respectivement, peuvent être couplés pour donner la projection de J appelée Ω sur le même axe. Les valeurs de Ω sont données par $\Lambda+\Sigma$. Le tableau 13 représente les états électroniques $\Lambda-\Sigma$ de la molécule WC issues des premières limites de dissociations ainsi que les états Ω qui engendrent.

Tableau 13 : Etats électroniques (Λ - Σ) et Ω de la molécule WC issues des premières limites de dissociation.

Limite de dissociation de WC	Etats Λ - Σ			$\Omega=$ $\Lambda+\Sigma$		
W (⁵ D) + C(³ P)	³ Σ^+	⁵ Σ^+	⁷ Σ^+	1, 0	2, 1, 0	3, 2, 1, 0
	³ $\Sigma(2)$	⁵ $\Sigma(2)$	⁷ $\Sigma(2)$	1, 0	2, 1, 0	3, 2, 1, 0
	³ $\Pi(3)$	⁵ $\Pi(3)$	⁷ $\Pi(3)$	2, 1, 0	3, 2, 1, 0	4, 3, 2, 1, 0
	³ $\Delta(2)$	⁵ $\Delta(2)$	⁷ $\Delta(2)$	3, 2, 1	4, 3, 2, 1	5, 4, 3, 2, 1, 0
	³ Φ	⁵ Φ	⁷ Φ	4, 3, 2	5, 4, 3, 2, 1	6, 5, 4, 3, 2, 1, 0
99 états Ω						
W (⁷ S) + C(³ P)	⁵ Σ^-	⁷ Σ^-	⁹ Σ^-	2, 1, 0	3, 2, 1, 0	4, 3, 2, 1, 0
	⁵ Π	⁷ Π	⁹ Π	3, 2, 1, 0	4, 3, 2, 1, 0	5, 4, 3, 2, 1, 0
42 états Ω						
W(³ P) + C(³ P)	¹ $\Sigma^+(2)$	³ $\Sigma^+(2)$	⁵ $\Sigma^+(2)$	0	1, 0	2, 1, 0
	¹ Σ^-	³ Σ^-	⁵ Σ^-	0	1, 0	2, 1, 0
	¹ $\Pi(3)$	³ $\Pi(3)$	⁵ $\Pi(3)$	1	2, 1, 0	3, 2, 1, 0
	¹ $\Delta(3)$	³ $\Delta(3)$	⁵ $\Delta(3)$	2	3, 2, 1	4, 3, 2, 1, 0
	¹ $\Phi(2)$	³ $\Phi(2)$	⁵ $\Phi(2)$	3	4, 3, 2	5, 4, 3, 2, 1, 0
	¹ Γ	³ Γ	⁵ Γ			
108 états Ω						
249 états Ω						

En considérant les premières limites de dissociation de WC, on dénombre 249 états - Ω . Dans ce présent travail nous avons recherché les courbes d'énergie potentielle des premiers états ($\Omega=0, 1$ et 2) de WC suite aux effets du couplage spin orbite, figures 13, 14 et 15.

Les limites de dissociation sont notées DL1= W(⁵D₀)+C(³P₀), DL2= W(⁵D₁)+C(³P₀), DL3= W(⁷S₃)+C(³P₀), DL4= W(⁵D₂)+C(³P₀), DL5= W(⁵D₃)+C(³P₀), DL6= W(⁵D₄)+C(³P₀), DL7= W(³P₀)+C(³P₀), DL8= W(³P₁)+C(³P₀), DL9= W(³F₂)+C(³P₀), DL10= W(³P₂)+C(³P₀) et DL11= W(³F₃)+C(³P₀), ces limites ont été localisées en utilisant les calculs théoriques au niveau MRCI+SO/aug-cc-pV5Z(-PP). La référence énergétique correspond au minimum de l'état fondamental X $\Omega=1$ de WC.

Sans tenir du couplage spin orbite, l'état X³ Δ de WC ne corrèlent pas avec la bonne limite et présente un puits de potentiel de profondeur 5.859 eV. Ce puits de potentiel a changé de profondeur en présence de couplage spin orbite. En effet, l'état électronique fondamental X $\Omega=1$ résultant d'un levé de dégénérescence de X³ Δ de WC corrèle avec l'une des limites de dissociation DL1, DL2, DL4, DL5 ou DL6 et présente un puits de potentiel de profondeur 3.68 eV, 3.86 eV, 4.09 eV, 4.32 eV ou 4.53 eV, respectivement, selon la limite de dissociation. Les croisements évités entre les composantes $\Omega=0, 1$ et 2 proviennent des états excités.

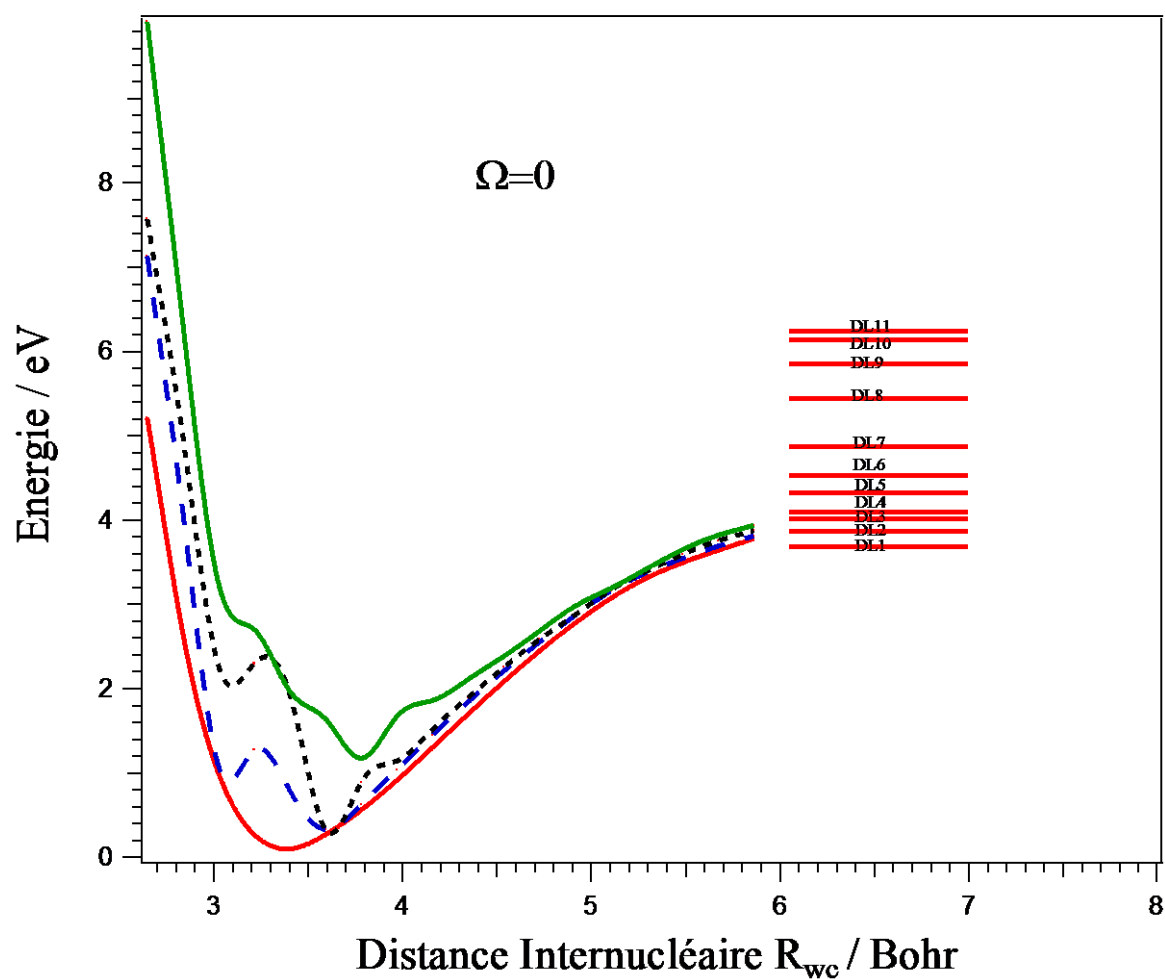


Figure 13 : Courbes d'énergie potentielle des états spin orbite $\Omega=0$ de WC calculées dans ce travail.

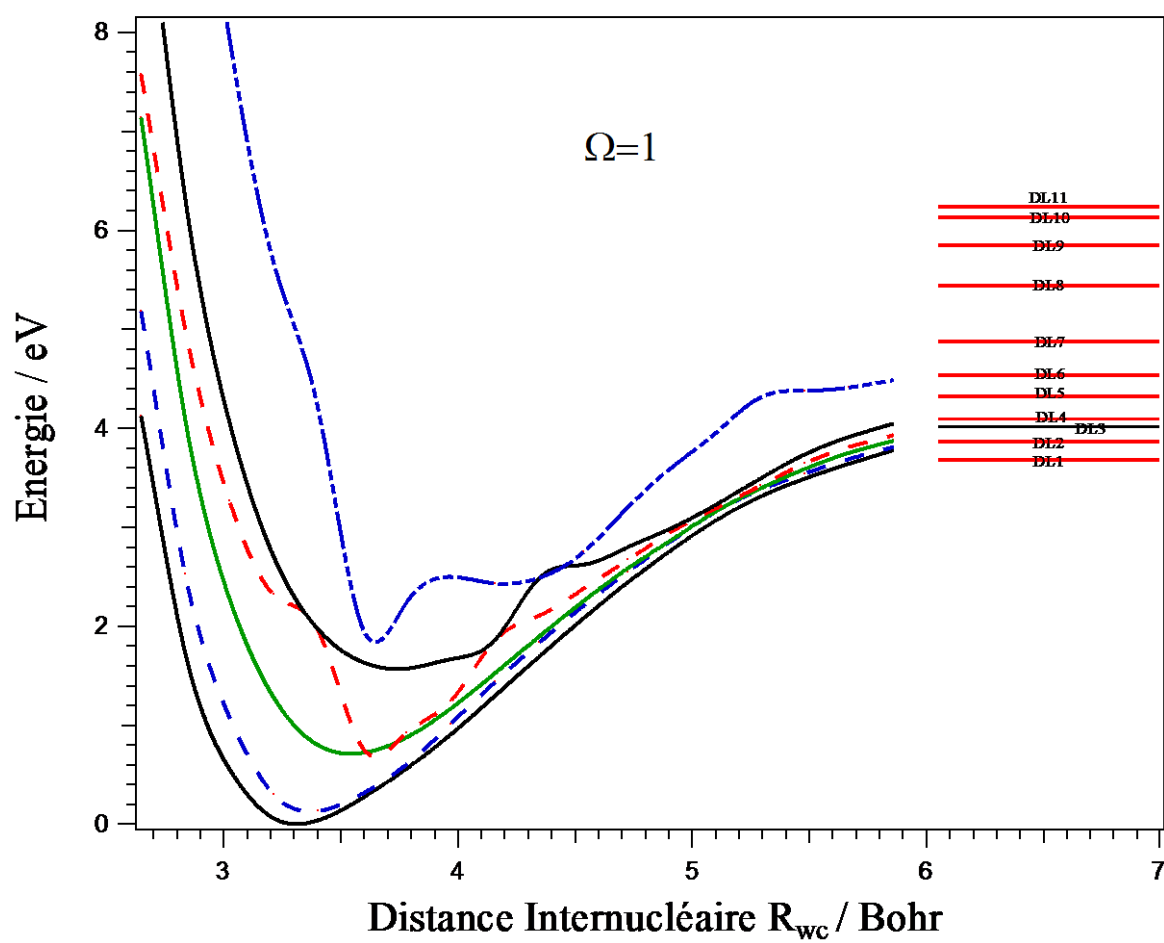


Figure 14 : Courbes d'énergie potentielle des états spin orbite $\Omega=1$ de WC calculées dans ce travail.

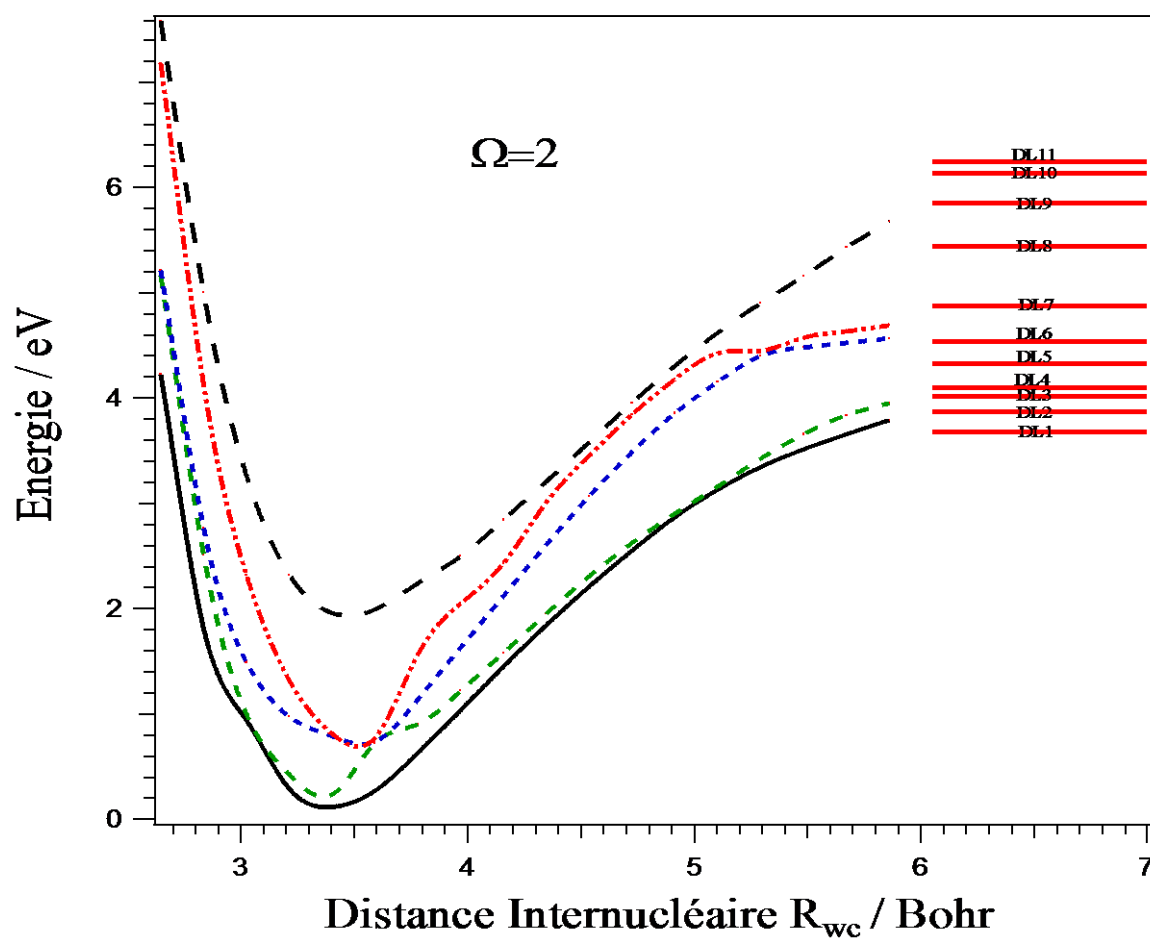


Figure 15 : Courbes d'énergie potentielle des états spin orbite $\Omega=2$ de WC calculées dans ce travail.

Ces courbes d'énergie potentielle ont été utilisées dans une étape supérieure pour déduire les propriétés spectroscopiques des états électroniques de WC après considération du couplage spin orbite.

Tableau 14 : Energie d'excitation adiabatique (T_0 en eV), distance d'équilibre (R_e en Å), constantes rotationnelles (B_e , α_e en cm⁻¹) et vibrationnelles (G_0 , ω_e , $\omega_e x_e$ en cm⁻¹) des premiers états électroniques spin orbite de WC.

Etat	T_0	R_e	ω_e	$\omega_e x_e$	G_0	B_e	α_e
Etats Ω							
CASSCF+SO/cc-pV5Z (-PP)							
X $\Omega=1$	0.00 ^{a)}	1.986	624.8	-5.3	310.2	0.3789	0.0007
2 $\Omega=1$	0.46	2.087	542.4	22.1	287.3	0.3433	0.0067
3 $\Omega=1$	0.84	2.226	678.6	-21.7	279.9	0.3017	0.0028
4 $\Omega=1$	1.09	2.103	1140.9		436.3	0.3380	0.0040
5 $\Omega=1$	1.28	2.022	1582.9	-42.9	781.1	0.3655	0.0019
Etats Ω							
MRCI+SO/cc-pV5Z (-PP)							
X $\Omega=1$	0	1.751	938.7	-17.6	463.2	0.4873	0.0058
1 $\Omega=0$	0,09	1.791	966.4	-30.7	468.7	0.4661	0.0024
1 $\Omega=2$	0,11	1.790	836.5	26.9	434.1	0.4663	0.0052
2 $\Omega=1$	0,13	1.784	976.8	-26.5	477.3	0.4698	0.0060
2 $\Omega=2$	0,25	1.782	1573.2		733.7	0.4705	-0.0091
2 $\Omega=0$	0,36	1.904	1537.5	-85.8	729.5	0.4124	0.0011
3 $\Omega=0$	0,44	1.919	2652.6	31.7	1363.1	0.4057	-0.0019
3 $\Omega=2$	0,69	1.878	1078.4		501.9	0.4237	-0.0207
3 $\Omega=1$	0,7	1.872	792.1	0.4	399.4	0.4263	0.0050
4 $\Omega=2$	0,72	1.861	1496.8	-68.3	723.1	0.4316	-0.0085
4 $\Omega=1$	0,78	1.926	2418.1		961.6	0.4030	0.0086
5 $\Omega=1$	1,55	1.970	824.7		348.4	0.3849	0.0111
4 $\Omega=0$	1,82	1.998	2027.5		947.3	0.3743	-0.0002
5 $\Omega=2$	1,93	1.838	901.6	-3.4	449.2	0.4425	0.0015
6 $\Omega=1$	1,94	1.993	2772.1		1278.1	0.3762	-0.0641

Figure 16 : Orbitales moléculaires de valence de WC obtenues au niveau CASSCF/aug-cc-pV5Z (-PP).

1σ= 100% (1s) C	2σ= 100% (5s) W	3σ= 99.9% (5p _z) W
1π _x = 99.9% (5p _x) W	1π _y = 99.9% (5p _y) W	4σ= 43.7% (6s) W - 15.6% (5p _z) W + 43.3% (5d _z ²) W + 89.1% (2s) C - 16.5% (2p _z) C
2π _x = 68.5% (5d _{xz}) W + 62% (2p _x) C	2π _y = 68.5% (5d _{yz}) W + 62% (2p _y) C	5σ= -35.5% (6s) W - 65.2% (5d _z ²) W + 28.1% (2s) C + 74.3% (2p _z) C
6σ= -87.2% (6s) W + 39.2% (5d _z ²) W + 15.9% (2s) C	1δ= 99.5% (5d _x ² -y ²) W	1δ= 99.4% (5d _{xy}) W

D'après cette illustration nous avons démontré que l'orbitale moléculaire 1δ est de nature non-liante, l'orbitale 5σ est légèrement liante et 6σ est légèrement anti-liante.

III.3.4.3 Etats de électroniques de WC⁺

De la même manière que pour la molécule neutre WC, nous avons recherché les courbes d'énergie potentielle des états électroniques (Λ - Σ) de la molécule WC⁺ qui corréleront avec les premières limites de dissociation. Le tableau 15 représente les états moléculaires issus des quatre premières limites de dissociation.

Tableau 15 : Etats Λ - Σ de la molécule WC⁺ corréleront avec les trois premières limites de dissociation et énergies de séparation en eV calculées au niveau MRCI-SO/aug-cc-pV5Z(-PP)

Limite de dissociation de WC	Energie de séparation (eV)		Etats moléculaires Λ - Σ
	Ce travail	Expérience	
W ⁺ (⁶ D _{1/2}) + C(³ P ₀)	0.00	0.00	⁸ Σ^+ , ⁸ Σ^- (2), ⁸ Π (3), ⁸ Δ (2), ⁸ Φ ⁶ Σ^+ , ⁶ Σ^- (2), ⁶ Π (3), ⁶ Δ (2), ⁶ Φ ⁴ Σ^+ , ⁴ Σ^- (2), ⁴ Π (3), ⁴ Δ (2), ⁴ Φ
W ⁺ (⁶ S _{5/2}) + C(³ P ₀)	1.25	0.92	⁸ Σ^+ , ⁸ Π ⁶ Σ^+ , ⁶ Π ⁴ Σ^+ , ⁴ Π
W(⁷ S ₃) + C ⁺ (² P _{1/2})	7.93	10.89	⁹ Σ^+ , ⁹ Π ⁷ Σ^+ , ⁷ Π
W(⁵ D ₀) + C ⁺ (² P _{1/2})	8.24	-	⁷ Σ^+ , ⁷ Σ^- (2), ⁷ Π (3), ⁷ Δ (2), ⁷ Φ ⁵ Σ^+ , ⁵ Σ^- (2), ⁵ Π (3), ⁵ Δ (2), ⁵ Φ

La figure 17 représente l'évolution des courbes d'énergie potentielle des états électroniques recherchées dans ce travail.

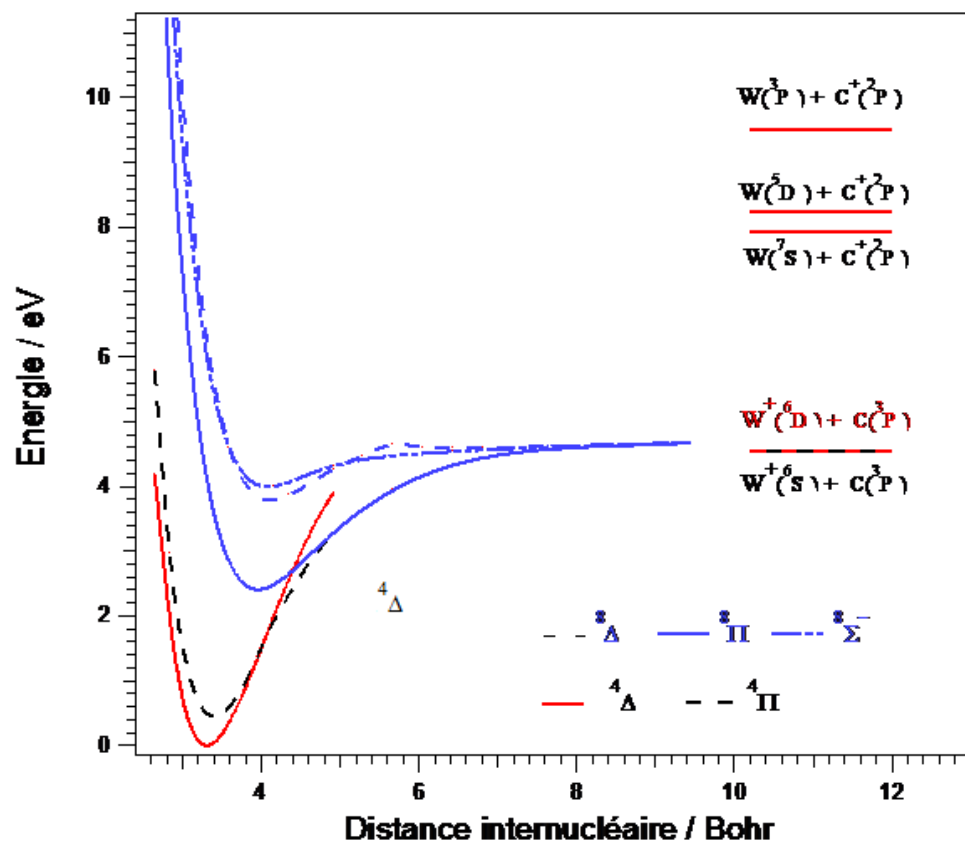


Figure 17 : Courbes d'énergie potentielle des états Λ - Σ électroniques de WC⁺ calculées au niveau MRCI+Q/aug-cc-pV5Z (-PP).

Ces courbes ont été utilisées par la suite pour déduire les propriétés spectroscopiques de la molécule WC⁺.

Tableau 16 : Constantes spectroscopiques en cm⁻¹, à l'exception de R_e qui est en Å des états électroniques de WC⁺ déduites depuis nos courbes d'énergie potentielle calculées au niveau MRCI+Q/ aug-cc-pV5Z (-PP)

Etat	T ₀	R _e	ω _e	ω _e x _e	G ₀	B _e	α _e
Etats Λ + Σ							
⁴ Δ	0.00 ^{a)}	1.751	979.1	-1.45	489.5	0.4877	0.0019
⁴ Π	0.444	1.798	910.1	-10.97	450.8	0.4626	0.0032
⁸ Π	2.362	2.094	625.4	-5.33	311.1	0.3409	0.0027
⁸ Δ	3.375	2.176	551.5	-6.30	274.2	0.3157	0.0036
⁸ Σ ⁺	3.931	2.161	496.3	-9.86	245.2	0.3201	0.0047

Conclusion du chapitre III

Dans ce chapitre nous avons présenté les calculs relativistes des énergies des états électroniques de W tenant en compte les effets de la corrélation électronique et du couplage spin orbite, nous avons trouvé que le terme spectroscopique fondamental de W est 5D_0 . Par comparaison de la structure électronique de W avec celle des éléments de transition [**Cr(7S_3) et Mo(7S_3)**] ou bien [**Cu($^2S_{1/2}$), Ag($^2S_{1/2}$) et Au($^2S_{1/2}$)**] on trouve que tous ces éléments favorisent la structure électronique externe **$nd^5(n+1)s^1$ ou $nd^{10}(n+1)s^1$** pour le terme spectroscopique fondamental avec toujours un seul électron dans la sous couche s (sous couche d est moitié ou totalement remplie).

Seulement dans le cas de W qu'on trouve la structure électronique externe **$5d^46s^2$ est favorisée pour présenter le terme spectroscopique fondamental avec 2 électrons dans la sous couche s**. L'atome W est particulier dans cette famille, cette particularité est due à la fois aux effets importants de la corrélation électronique et du couplage spin orbite lors de la détermination de son terme spectroscopique fondamental. La molécule WC présente aussi des effets relativistes importants dus principalement à l'occupation de l'orbitale moléculaire 6σ provient de l'orbitale atomique 6s de W. Les résultats trouvés sont au niveau très poussé de la chimie quantique.

Ces résultats sont en bon accord avec ceux disponibles dans la littérature. Nous avons proposé de nouveaux résultats théoriques pour les états excités atomiques et moléculaires des W, W⁺ et WC et WC⁺. Ces résultats doivent être comparés à ceux expérimentaux dès quels sont disponibles

REFERENCES

- [1] J. F. Harrison. Chem. Rev. (Washington, D.C.) 100. 679 (2000).
- [2] R. J. Van Zee, J. J. Bianchini, and W. Weltner, Jr., Chem. Phys. Lett. 127. 314 (1986).
- [3] Y. M. Hamrick and W. Weltner, Jr., J. Chem. Phys. 94. 3371 (1991).
- [4] W. J. Balfour, J. Cao, C. V. V. Prasad, and C. X. Qian, J. Chem. Phys. 103. 4046 (1995).
- [5] M. D. Allen, T. C. Pesch, and L. M. Ziurys, Astrophys. J. 472. L57 (1996).
- [6] D. J. Brugh and M. D. Morse, J. Chem. Phys. 107. 9772 (1997).
- [7] K. Aiuchi, K. Tsuji, and K. Shibuya, Chem. Phys. Lett. 309. 229 (1999).
- [8] K. Aiuchi and K. Shibuya, J. Mol. Spectrosc. 209. 92 (2001).
- [9] M. Fujitake, A. Toba, M. Mori, F. Miyazawa, N. Ohashi, K. Aiuchi, and K. Shibuya, J. Mol. Spectrosc. 208. 253 (2001).
- [10] J. W. H. Leung, W. S. Tam, Q. Ran, and A. S. C. Cheung, Chem. Phys. Lett. 343. 64 (2001).
- [11] T. C. Steimle, W. L. Virgo, and D. A. Hostutler, J. Chem. Phys. 117. 1511 (2002).
- [12] P. M. Sheridan, L. M. Ziurys, and T. Hirano, Astrophys. J. 593. L141 (2003).
- [13] Y. C. Chang, C. S. Lam, B. Reed, K. C. Lau, H. T. Liou, and C. Y. Ng, J. Phys. Chem. A 113. 4242 (2009).
- [14] M. Barnes, A. J. Merer, and G. F. Metha, J. Chem. Phys. 103. 8360 (1995).
- [15] A. G. Adam and J. R. D. Peers, J. Mol. Spectrosc. 181. 24 (1997).
- [16] M. A. Brewster and L. M. Ziurys, Astrophys. J. 559. L163 (2001).
- [17] J.-R. Guo, Z.-X. Zhang, T.-T. Wang, C.-X. Chen, and Y. Chen, Chin. J. Chem. Phys. 21. 505 (2008).
- [18] D. J. Brugh and M. D. Morse, J. Chem. Phys. 117. 10703 (2002).
- [19] A. Kalamos, A. Mavridis, and J. F. Harrison, J. Phys. Chem. A 105. 755 (2001).
- [20] A. Kalamos and A. Mavridis, J. Phys. Chem. A 106. 3905 (2002).
- [21] A. Kalamos, T. H. Dunning, Jr., and A. Mavridis, J. Chem. Phys. 123. 014301 (2005).
- [22] A. Kalamos, T. H. Dunning, Jr., and A. Mavridis, J. Chem. Phys. 123. 014302 (2005).
- [23] Dale J. Brugh, Michael D. Morse, Apostolos Kalamos, and Aristides Mavridis, J. Chem. Phys. 133. 034303 (2010).
- [24] A. Kalamos, T. H. Dunning, Jr., and A. Mavridis, J. Chem. Phys. 124. 154308 (2006).
- [25] D. Tzeli and A. Mavridis, J. Chem. Phys. 116. 4901 (2002).
- [26] D. Tzeli and A. Mavridis, J. Chem. Phys. 118. 4984 (2003).

-
- [27] D. Tzeli and A. Mavridis. J. Chem. Phys. 122. 056101 (2005).
 - [28] D. Tzeli and A. Mavridis. J. Phys. Chem. A 110. 8952 (2006).
 - [29] D. Tzeli and A. Mavridis. J. Chem. Phys. 126. 194304 (2007).
 - [30] A. Kalemios. T. H. Dunning. Jr.. and A. Mavridis. J. Chem. Phys. 129. 174306 (2008).
 - [31] I. S. K. Kerkines. J. Pittner. P. Carsky. A. Mavridis. and I. Hubac. J. Chem. Phys. 117. 9733 (2002).
 - [32] A. Tsouloucha. I. S. K. Kerkines. and A. Mavridis. J. Phys. Chem. A 107. 6062 (2003).
 - [33] X. Li. S. S. Liu. W. Chen. and L-S. Wang. J. Chem. Phys. 111. 2464 (1999).
 - [34] K. Balasubramanian. J. Chem. Phys. 112. 17 (2000).
 - [35] Shane M. Sickafoose. Adam W. Smith. and Michael D. Morse. J. Chem. Phys. 116. 3 (2001).
 - [36] P.B. Armentrout, S. Shin, R. Liyanage, J. Phys. Chem. A. 110. 1242 (2006).
 - [37] R.E. Winters, R.W. Kiser, Inorg. Chem. 4, 157 (1965).
 - [38] F. Qi, L. Sheng, H. Gao, Y. Zhang, X. Yang, S. Yang, S. Yu, HuaxueWuli Xuebao 12. 525 (1999).
 - [39] F. Qi, S. Yang, L. Sheng, H. Gao, Y. Zhang, S. Yu, J. Chem. Phys. 107 (1997) 10391.
 - [40] Christopher S. Hinton, Fengxia Li, P. B. Armentrout Inter. J. of Mass Spectrometry 280 (2009)
 - [41] D. G. Musaev, S. Irle, M.C. Lin, J. Phys. Chem. A. 111, 6665 (2007).
 - [42] MOLPRO (version 2012) is a package of ab initio programs written by H.-J. Werner. P. J. Knowles. G. Knizia. F. R. Manby. M. Schutz. P. Celani. T. Korona. R. Lindh. A. Mitrushenkov. G. Rauhut. K. R. Shamasundar. T. B. Adler. R. D. Amos. A. Bernhardsson. A. Berning. D. L. Cooper M. J. O. Deegan. A. J. Dobbyn. F. Eckert. E. Goll. C. Hampel. A. Hesselmann. G. Hetzer. T. Hrenar. G. Jansen. C. Koppl. Y. Liu. A. W. Lloyd. R. A. Mata. A. J. May. S. J. McNicholas. W. Meyer. M. E. Mura. A. Nicklas. D. P. O'Neill. P. Palmieri. K. Pfluger. R. Pitzer. M. Reiher. T. Shiozaki. H. Stoll. A. J. Stone. R. Tarroni. T. Thorsteinsson. M. Wang. A. Wolf. See <http://www.molpro.net>.
 - [43] T. H. Dunning. J. Chem. Phys. 90. 1007 (1989).
 - [44] R. A. Kendall. T. H. Dunning and R. J. Harrison. J. Chem. Phys. 96. 6796 (1992).
 - [45] D. Figgen. K. A. Peterson. M. Dolg. and H. Stoll. J. Chem. Phys. 130. 164108 (2009).
 - [46] H.-J. Werner and P. J. Knowles. J. Chem. Phys. 82. 5053 (1985).
 - [47] P. J. Knowles and H.-J. Werner. Chem. Phys. Lett. 115. 259 (1985).
-

-
- [48] H.-J. Werner and P. J. Knowles. *J. Chem. Phys.* **89**. 5803 (1988).
 - [49] P. J. Knowles and H.-J. Werner. *Chem. Phys. Lett.* **145**. 514 (1988).
 - [50] S.R. Langhoff and E.R. Davidson. *Int. J. Quant. Chem.* **8**. 61 (1974).
 - [51] J. Sugar and C. Corliss. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **14**. Suppl. 2 (1985).
 - [52] W. Whaling and J.W. Brault. *Phys. Scr.* **38**. 707 (1988).
 - [53] D. D. Laun and C. H. Corliss. *J. Res. Natl. Bur. Stand. (U.S.)* **72**. 609 (1968).
 - [54] J. O. Ekberg, R. Kling, and W. Mende, *Phys. Scr.* **61**, 146 (2000).
 - [55] S. Yamamoto and S. Saito. *Astrophys. J.* **370**. L103 (1991).
 - [56] V. Kaufman and J. F. Ward, *J. Opt. Soc. Am.* **56**, 1591 (1966).
 - [57] C. E. Moore, *Tables of Spectra of Hydrogen, Carbon, Nitrogen, and Oxygen*, J. W. Gallagher, ed., CRC Press, Inc., Boca Raton, FL (1993).

CHAPITRE IV

DETERMINATION DES PROPRIETES SPECTROSCOPIQUES DES ETATS ELECTRONIQUES EXCITES DE WC^{2+} , LE PREMIER CARBURE DOUBLEMENT CHARGE STABLE THERMODYNAMIQUEMENT

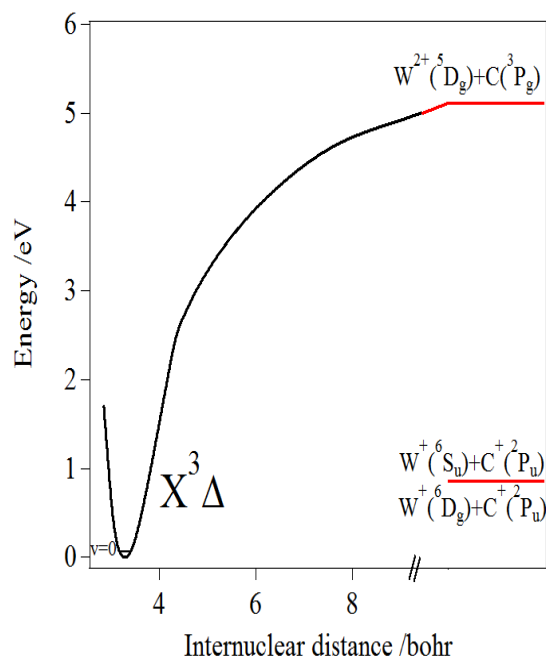


Figure 18-a : Courbe d'énergie potentielle de l'état fondamental de la molécule WC^{2+} calculée au niveau de la méthode MRCI+Q/aug-cc-pV5Z (-PP). La référence énergétique correspond au minimum de l'état fondamental.

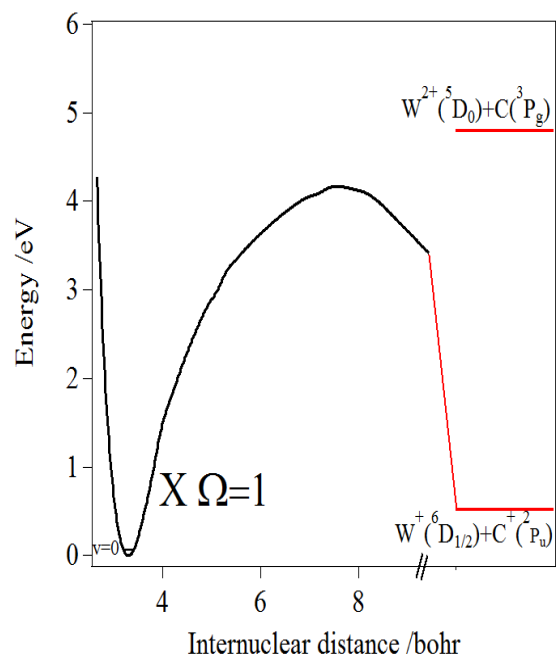


Figure 18-b : Courbe d'énergie potentielle de l'état fondamental de la molécule WC^{2+} calculée au niveau de la méthode MRCI+SO/aug-cc-pV5Z (-PP). La référence énergétique correspond au minimum de l'état fondamental.

IV.1 INTRODUCTION

Les petites molécules doublement chargées AB^{2+} sont souvent instables à cause de la répulsion électronique entre les deux charges positives. Les scientifiques sont toujours intrigués par l'identification et la caractérisation de ces molécules. Durant ces dernières décennies, La spectroscopie et la réactivité des ions moléculaires doublement chargées ont connues une importance capitale. Ces ions moléculaires présentent des propriétés physiques et chimiques très importantes pour un large domaine d'applications. Toutes ces caractéristiques ont été récemment illustrées et mises en évidence dans des études issues de PCCP (*Physical Chemistry Chemical Physics*) sur les ions multichargés par Price et Roithova [1]. Nous nous référons à ces travaux pour plus de détails sur les études de la spectroscopie et la réactivité des molécules doublement chargées [2]. Comme ce travail démontre, un couplage entre les méthodes de la chimie théorique et l'état de l'art de l'expérience joue un rôle important pour élucider et expliquer la métastabilité et la réactivité de ces ions moléculaires.

En 1998, Schröder, Harvey et Schwartz ont démontré qu'une molécule diatomique doublement chargée peut être stable, métastable ou instable [3]. Cette classification est basée sur l'existence ou non du minimum de la courbe d'énergie potentiel en dessous de la limite dissociative fondamentale. En effet, la stabilité des molécules AB^{2+} peut être discutée en fonction de l'énergie d'ionisation des atomes séparés. Par exemple, les AB^{2+} sont thermodynamiquement stables lorsque l'ordre de l'énergie de double ionisation de A (supposons que A présente l'énergie de simple ionisation la plus faible) est inférieur à celle de simple ionisation de B. Cet état électronique fondamental corrèle avec la limite ($A^{2+} + B$) à grande distance internucléaire. La limite de dissociation chargée ($A^+ + B^+$) est localisée en dessus et donc il n'y pas de croisement entre ce potentiel et l'évolution coulombienne en $1/R$. Donc, un potentiel de type de Morse est prévu à cause de l'interaction entre A^{2+} et B qui a pour caractère attractif. Le dication est dit aussi "thermodynamiquement stable" lorsque les deux courbes adiabatiques croisent à grande distance internucléaire. Pour plus de détails nous référons aux travaux récents menés par Sabzyan, Kesharvarz et Noorisafa [4].

Généralement, les travaux antérieurs ont établi que la stabilité peut être réalisée soit en augmentant le nombre atomique Z de A ou de B ou bien en augmentant la taille de la molécule.

Seulement les dications ayant un potentiel de type de Morse qui peuvent être stables.

Etant donné que les autres dications présentent des niveaux rovibrationnels ayant des durées de vie très courtes en raison de l'effet tunnel. Jusqu'à nos jours, peu de molécules diatomiques doublement chargées sont identifiées stables, ça consiste essentiellement les diatomiques Fluorine XF ($X=Al, Be, Ca$ ou Si), avec X présente une faible énergie d'ionisation pour former X^{2+} à partir de X^+ comparée avec l'énergie d'ionisation du Fluor pour former F^+ à partir de F (17.4 eV [5]).

Dans ce travail nous avons pu prédire une molécule diatomique doublement chargée non-Fluorine et thermodynamiquement stable, cette molécule appelée le dication de carbure de tungstène WC^{2+} . A cause de propriétés remarquables que présente la molécule neutre WC tels que la température de fusion élevée, sa dureté élevée, son coefficient de frottement, sa résistance élevée à l'oxydation et sa bonne conductance électrique [6] et vu l'importance de ce matériau dans ses domaines d'applications, il est indispensable de mieux comprendre la nature de la liaison et la structure électronique de ce matériau et de pronostiquer les propriétés spectroscopiques et thermochimiques de WC et de dication WC^{2+} .

Faisons remarquer que WC^{2+} a été observé par la spectroscopie de masse dans les années soixante-dix [7.8]. Au début de 1990, WC^{2+} a été formé à partir de la réaction de transfert de charge entre ion de gaz rare doublement chargé et $W(CO)_6$ [9.10]. Ces travaux ont conduits aux énergies d'ionisation de W^+ , W^{2+} , WC^+ , WC^{2+} et $(CO)_xW^{q+}$ ($q=1,2$), l'erreur relative est de l'ordre de ± 0.8 eV. Très récemment, le WC^{2+} a été détecté par spectroscopie de masse et par ionisation d'impact électronique de $W(CO)_6$ [12]. Ces travaux réaffectent les réactions d'impact électronique menues par Cooks et al [9.10]. Ces auteurs ont donné plus de précision aux valeurs des énergies d'ionisation des espèces ioniques (W^+ , W^{2+} , WC^+ , WC^{2+}) où les erreurs expérimentales ont été diminuées à ± 0.12 eV. En 1997, Qi et al [13] ont réalisé une photoionisation ultraviolette à synchrotron vide et photoionisation dissociative de $W(CO)_6$ en phase gazeuse. Ces auteurs ont pu observé quelques précurseurs pour la formation de $(WC_m(CO)_n)^{q+}$ ($q=1.2$) et la non-formation de WC^{2+} reste inexpliquée.

Depuis sa découverte, ce dication n'a fait objet d'aucun travail théorique. Dans cette contribution théorique, nous avons calculé les courbes d'énergie potentielle des états électroniques les plus bas en énergie de la molécule WC^{2+} en utilisant les méthodes d'interaction de configuration multiréférencielle combinées à une base d'orbitale atomique étendue. Les effets de couplage spin orbite ont été ajoutés. Plusieurs puits de potentiel ont été trouvés ce qui démontre la stabilité de WC^{2+} en phase gazeuse.

L'effet de couplage spin orbite sur la forme des potentiels est profondément discuté dans ce travail. Finalement, Nous proposons l'énergie de double ionisation de WC et les propriétés spectroscopiques de WC^{2+} .

IV.2 METHODOLOGIE

Tous les calculs électroniques ont été faits à l'aide du logiciel MOLPRO (version 2012.1) [12]. Les calculs computationnels ont été faits dans le groupe de symétrie C_{2v} où les représentations irréductibles B_1 et B_2 ont été équivalentes lors de traitement. L'atome de carbone est décrit par la base aug-cc-pV5Z [15.16]. Pour l'atome de tungstène, nous avons utilisé la base aug-cc-pV5Z (-PP) connectée au pseudo potentiel ECP60MDF totalement relativiste, cette base a été développée récemment par Figgen et al [17]. Les 60 électrons de cœur sont représentés par le pseudo potentiel et les 14 électrons de valence sont traités explicitement par la base dont le schéma de contraction est le suivant : (17s14p12d5f5g3h2i) / [8s8p7d5f4g3h2i], 324 orbitales contractées de type gaussien (cGTOs) ont été considérés dans ce calcul. Vu que les états électroniques de WC^{2+} sont de nature multiconfigurationnel nous avons utilisé la technique *complete active space self-consistent field* (CASSCF) [18.19], suivie par la méthode *Internally contracted mutli-reference configuration interaction* (IC-MRCI) [20.21]. Pour plus de précision, les corrections de Davidson [MRCI+Q] [22] ont été rajoutées pour approcher les termes de quadruple excitation. Au niveau de CASSCF, les orbitales atomiques 5d et 6s de l'atome W et les orbitales atomiques 2s et 2p de C forment l'espace actif. Les orbitales internes sont pris gelées. Les orbitales moléculaires de l'espace actif sont (4-8) σ , (2-4) π et 1 δ . Tous les états électroniques de même multiplicité de spin ont été calculés en même poids en utilisant la procédure de moyen d'états implémenté dans MOLPRO. Ainsi, nous avons plus de 5000, 2000, et 300 *Configuration States Functions* (CSFs) dans chaque symétrie dans le groupe C_{2v} lors de calcul des états électroniques triplets, quintuplets et septes de WC^{2+} respectivement. Toutes ces (CSFs) ont été prises comme référence pour les calculs au niveau MRCI. Nous avons plus de 2.5×10^8 (4.2×10^6), 1.4×10^8 (4.4×10^6) et 3.1×10^7 (1.3×10^6) CSFs non-contractées (contractées) par symétrie dans C_{2v} . Cette méthodologie a été adopté lors de traitement de la corrélation électronique et les effets relativistes pour les systèmes XO^{q+} ($q=2,3,4$ et $X=Nb, Re$ et Hf) et a donné de bons résultats [23].

De plus, des calculs théoriques ont été faits sur $IO(X^2\Pi)$ et $CF_3I(X^1A_1)$ ont donné une bonne concordance en comparaison aux données expérimentales [24,25]. Pour estimer les effets de couplage spin orbite sur les états électroniques de plus basse énergie de WC^{2+} nous

avons évalué les éléments de la matrice de couplage spin orbite dans les coordonnées cartésiennes où les fonctions d'onde obtenues au niveau du calcul CASSCF sont considérées comme base multiélectronique pour les deux étapes de calcul [2-.27] au niveau de l'Hamiltonien de Breit-Pauli [28]. Les valeurs propres des états- Ω spin orbite ont été prises après diagonalisation de l'Hamiltonien électronique incluant l'opérateur spin orbite dans la base des fonctions d'onde non perturbées. Finalement, les courbes d'énergie potentielle des états électroniques et relativistes sont incorporées pour résoudre l'équation de Schrödinger nucléaire unidimensionnelle [29.30]. Ainsi, nous avons déduit les propriétés spectroscopiques des états liés Λ - Σ et Ω de la molécule WC^{2+} .

IV.3 RESULTATS

IV.3.1 Calcul des énergies de transition de W^{2+}

De la même manière que pour l'atome neutre W et l'ion W^+ dans le chapitre III, nous avons effectué le calcul quantique des énergies électroniques des termes spectroscopiques –J de W^{2+} (5D et 3P). Les résultats sont regroupés dans le tableau 17.

Tableau 17 : Energies de séparation de W^{2+} calculées dans ce travail comparé aux valeurs expérimentales

Etats - Ω	CASSCF/ aug-cc-pV5Z(-PP)				MRCI/ aug-cc-pV5Z(-PP)		Expérience [*]	
	CASSCF	MRCI	MRCI+Q	$H_{el} + H_{SO}$	ΔE_{SO}	$H_{el} + H_{SO}$		ΔE_{SO}
				(u.a)	(cm ⁻¹)	(u.a)		(cm ⁻¹)
W ²⁺								
⁵ D ₀	-65.903261	-65.942891	-65.943442	-65.930404	0.00	-65.972664	0.00	0.00
⁵ D ₁				-65.923682	1475.35	-65.964977	1692	2256
⁵ D ₂				-65.913815	3641.03	-65.954088	4111	4461
⁵ D ₃				-65.904139	5764.55	-65.943947	6299	6278
⁵ D ₄				-65.892487	8321.96	-65.931700	7467	7687
³ P ₀	-65.856597	-65.904329	-65.905137	-65.875342	12083.9	-65.921957	11137	9904
³ P ₁				-65.864531	14456.7	-65.901538	13424	12881
³ P ₂				-65.848065	18070.5	-65.897468	16512	16621

* Réf [33]

Ces résultats démontrent que les effets de couplage spin orbite jouent un rôle primordial pour donner un ordre correct des états –J et aussi pour donner plus de précision. L'erreur entre les valeurs calculées théoriquement et celles trouvées expérimentalement est de

l'ordre de 30% pour quelques termes spectroscopiques $-J$ de W^{2+} . Ces écarts ne sont pas étranges pour ce métal 5d puisque l'ensemble des données atomiques utilisées pour l'optimisation de la base aug-cc-pV5Z (-PP) [17] ne comprend pas le dication W^{2+} et la structure spécifique spin orbite des ions W^+ et W^{2+} . Figgen et al ont indiqué que ceci est dû au mélange de configurations entre les termes $-J$ spin orbite de W^+ et W^{2+} nécessitant un traitement très spécifique de couplage spin orbite. Notre calcul spin orbite est suffisant pour prédire avec précision les énergies de WC^{2+} .

IV.3.2 Deuxième potentiel d'ionisation IE2 de W

Les énergies des termes spectroscopiques de W et W^{2+} ont été utilisées pour déterminer le deuxième potentiel d'ionisation IE2 de W d'après la voie d'ionisation :

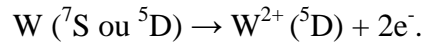


Tableau 18 : Deuxième potentiel d'ionisation IE2 en eV de l'atome de tungstène W.

	W(7S)	W(5D)
Méthode/base	IE2	IE2
MRCI/aug-cc-pV5Z(-PP)	23.44	23.12
MRCI+Q/aug-cc-pV5Z(-PP)	22.70	23.22
MRCI+SO/aug-cc-pV5Z(-PP)	22.70	23.04
Expérience ^(a)		23.96 ^(a)

(a) Référence [35]

L'énergie IE2 correspondante à la voie $W(^5D_0) \rightarrow W^{2+}(^5D_0) + 2e^-$, calculée dans ce travail au niveau de MRCI+SO/aug-cc-pV5Z(-PP) a pour valeur 23.04 eV et 24.15 pour produire $W^{2+}(^5D_4)$. Nos calculs d'IE2 donnent des déviations par rapport aux valeurs déterminées expérimentalement. En effet, différentes valeurs d'IE2 ont été trouvées expérimentalement à cause de difficultés rencontrés lors de la détermination expérimentale de cette quantité. Par exemple, $IE2(W)=24.33\pm0.5$ eV selon les mesures effectués par Kramida et Shiri [34]. Lide a mesuré $IE2(W)= 23.96\pm0.4$ eV [35]. Le terme spectroscopique de l'atome neutre lors de l'ionisation et aussi le mécanisme suivi sont mal identifiés jusqu'à maintenant. La distribution de population est importante aux niveaux des termes spectroscopiques spin orbite de l'atome W les plus bas en énergie ce qui complique d'avantage la comparaison avec les calculs théoriques.

IV.3.3 Etats électroniques de WC^{2+}

D'abord, nous avons adopté les calculs théoriques des espèces atomiques pour déterminer les états électroniques moléculaires de WC^{2+} issues des premières limites de dissociation.

Tableau 19 : états moléculaires (Λ - Σ) de la molécule WC^{2+} issus des trois premières limites de dissociation. La référence énergétique correspond à la limite fondamentale de dissociation, (Les énergies sont données en eV)

Asymptotes de dissociation	Energie relative Ce travail	Energie relative Expérience	Etats moléculaires (Λ - Σ)
$W^+(^6D) + C^+(^2P)$	0.00	0.00	$^5\Sigma^+(2), ^5\Sigma^-, ^5\Pi(3), ^5\Delta(2), ^5\Phi$ $^7\Sigma^+(2), ^7\Sigma^-, ^7\Pi(3), ^7\Delta(2), ^7\Phi$
$W^+(^6S) + C^+(^2P)$	0.00	0.90 ^(a)	$^5\Sigma^-, ^5\Pi, ^7\Sigma^-, ^7\Pi$
$W^{2+}(^5D) + C(^3P)$	4.26	4.85 ^(b,c)	$^3\Sigma^+, ^3\Sigma^-(2), ^3\Pi(3), ^3\Delta(2), ^3\Phi$ $^5\Sigma^+, ^5\Sigma^-(2), ^5\Pi(3), ^5\Delta(2), ^5\Phi$ $^7\Sigma^+, ^7\Sigma^-(2), ^7\Pi(3), ^7\Delta(2), ^7\Phi$
49 états Λ - Σ			

(a) Référence [36]

(b) Référence [37]

(c) Référence [38]

49 états (Λ - Σ) électroniques moléculaires issus de trois premières limites de dissociation pour la molécule WC^{2+} . Les limites de dissociation ont été positionnées en utilisant les calculs théoriques au niveau MRCI+SO/aug-cc-pV5Z (-PP) des atomes W^+ , W^{2+} , C et C^+ . Les courbes d'énergie potentielle des premiers états électroniques ont été recherchées dans ce travail. La figure 19 représente l'évolution de ces courbes en fonction de la distance internucléaire.

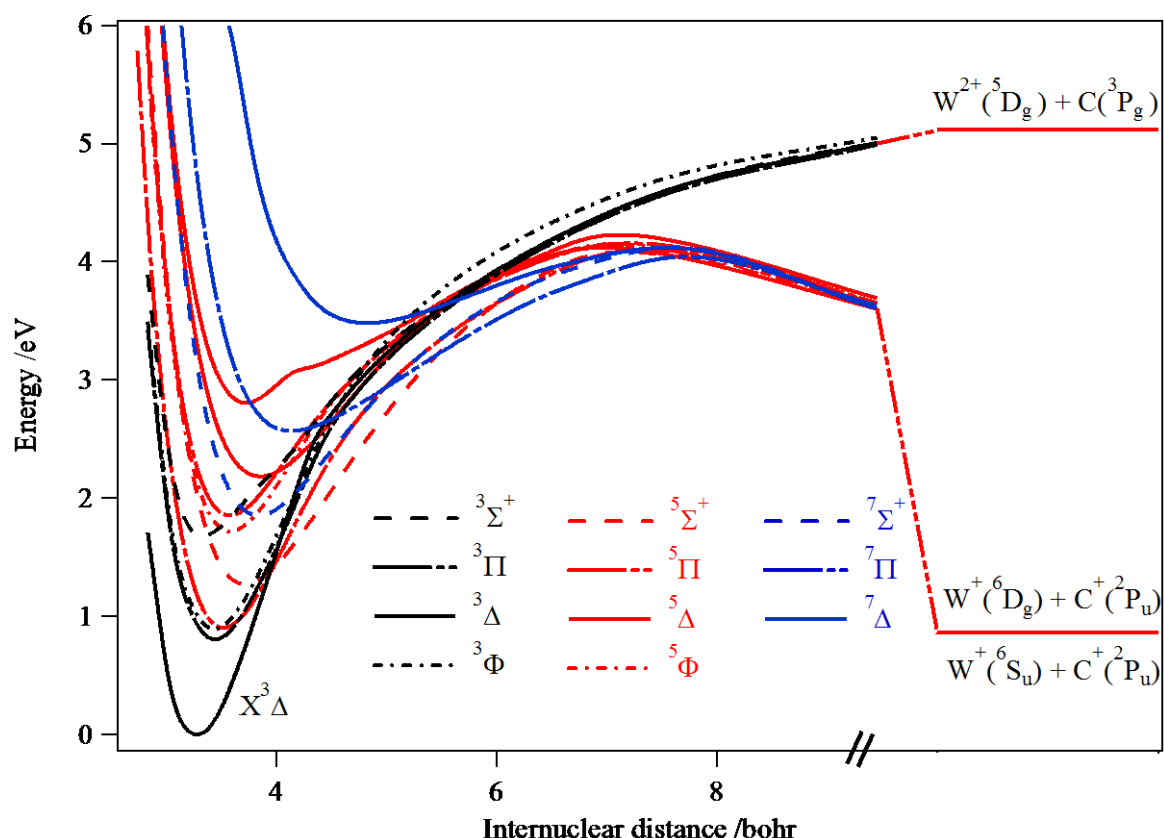


Figure 19 : Courbes d'énergie potentielle des états (Λ - Σ) électroniques de WC^{2+} calculées au niveau MRCI+Q/aug-cc-pV5Z (-PP).

Les deux premières limites de dissociation $W^+(^6D)+C^+(^2P)$ et $W^+(^6S)+C^+(^2P)$ ont été localisées à 0.86 eV en dessus du minimum de l'état fondamental de la molécule WC^{2+} , alors que la troisième limite de dissociation $W^{2+}(^5D)+C(^3P)$ a été localisée à 5.11 eV en dessus de ce minimum, ce qui démontre que ce dication est stable. Similaire à la molécule neutre WC, l'état fondamental de WC^{2+} a pour symétrie $X^3\Delta$ issus de la troisième limite de dissociation $W^{2+}(^5D)+C(^3P)$ au niveau de ce calcul. Les états quintuplets et septets recherchés dans cette étape de calcul sont tous issus des deux premières limites : $W^+(^6D)+C^+(^2P)$ et $W^+(^6S)+C^+(^2P)$, ils ont tous un aspect volcanique aux grandes distances internucléaires, alors que les états électroniques triplets corréleront avec la limite la plus haute en énergie $W^{2+}(^5D)+C(^3P)$ et ils sont tous de type de potentiel de Morse.

La configuration électronique dominante de l'état fondamental $X^3\Delta$ de la molécule WC est $4\sigma^2 2\pi^4 5\sigma^2 1\delta^1 6\sigma^1$. La formation de l'état électronique $WC^{2+}(X^3\Delta)$ correspond à l'arrachement d'un électron de l'orbital moléculaire 6σ et d'un autre de l'orbital 5σ ce qui donne la configuration électronique $4\sigma^2 2\pi^4 5\sigma^1 1\delta^1 6\sigma^0$. La valeur $R_e=1.736\text{\AA}$ de la distance

d'équilibre de l'état fondamental de la molécule WC²⁺ est proche de R_e=1.714Å celle de l'état fondamental de la molécule neutre WC. Le tableau 20 représente les configurations dominantes des états Λ-Σ de la molécule WC²⁺ ainsi que les énergies d'excitation adiabatique des états excités.

Tableau 20 : Configurations électroniques dominantes des premiers états électroniques de la molécule WC²⁺ et énergies d'excitation adiabatique (T₀ en eV). La référence énergétique correspond à l'énergie de niveau v=0 de l'état fondamental

Etats Λ-Σ	Configurations électroniques dominantes	T ₀
X ³ Δ	...4σ ² 2 π _u ⁴ 5σ ¹ 1δ ¹ 6σ ⁰	0.00
1 ³ Π	...4σ ² 2 π _u ³ 5σ ² 1δ ¹ 6σ ⁰	0.80
1 ³ Φ	...4σ ² 2 π _u ³ 5σ ² 1δ ¹ 6σ ⁰	0.89
1 ⁵ Π	...4σ ² 2 π _u ³ 5σ ¹ 1δ ² 6σ ⁰	0.91
1 ⁵ Σ ⁺	...4σ ² 2 π _u ² 5σ ² 1δ ² 6σ ⁰	1.30
1 ³ Σ ⁺	...4σ ² 2 π _u ⁴ 5σ ¹ 1δ ⁰ 6σ ¹	1.65
1 ⁷ Σ ⁺	...4σ ² 2 π _u ² 5σ ¹ 1δ ² 6σ ¹	1.85
1 ³ Σ ⁻	...4σ ² 2 π _u ⁴ 5σ ⁰ 1δ ² 6σ ⁰	2.13
⁵ Δ	...4σ ² 2 π _u ² 5σ ² 1δ ¹ 6σ ¹	2.19
1 ⁷ Π	...4σ ² 2 π _u ² 5σ ¹ 1δ ² 6σ ⁰ 3 π _u ¹	2.57
1 ⁷ Δ	...4σ ² 2 π _u ² 5σ ¹ 1δ ¹ 6σ ⁰ 3 π _u ²	3.48

A partir de l'état électronique fondamental de la molécule neutre WC, les états 1³Π, 1³Φ, 1⁵Π et 1⁵Σ⁺ de WC²⁺ peuvent être trouvés principalement par arrachement d'un électron de l'orbitale 6σ et d'un autre électron d'une orbitale externe avec une excitation interne dans ces orbitales. Les états 1³Σ⁺, 1⁷Σ⁺, ⁵Δ et 1⁷Π sont formés par arrachement des deux électrons des orbitales internes de valence de la molécule neutre WC.

IV.3.4 Courbes d'énergie potentielle relativistes de WC^{2+}

De la même manière que pour la molécule neutre WC, nous avons recensé les états – Ω spin orbite de WC^{2+} issus des trois premières limites de dissociation. Le tableau 18 représente les états électroniques (Λ - Σ) de la molécule WC^{2+} issues des premières limites de dissociations ainsi que les états Ω qui engendrent.

Tableau 21 : Etats électroniques (Λ - Σ) et Ω de la molécule WC^{2+} issues des premières limites de dissociation.

Limite de dissociation de WC^{2+}	Etats Λ - Σ		$\Omega=$	$\Lambda+\Sigma$		
$W^+(^6D) + C^+(^2P)$	$^5\Sigma^+(2)$	$^7\Sigma^+(2)$	2, 1, 0	3, 2, 1, 0		
	$^5\Sigma^-$	$^7\Sigma^-$	2, 1, 0	3, 2, 1, 0		
	$^5\Pi(3)$	$^7\Pi(3)$	3, 2, 1, 0	4, 3, 2, 1, 0		
	$^5\Delta(2)$	$^7\Delta(2)$	4, 3, 2, 1, 0	5, 4, 3, 2, 1, 0		
	$^5\Phi$	$^7\Phi$	5, 4, 3, 2, 1	6, 5, 4, 3, 2, 1, 0		
		108 états Ω				
$W^+(^6S) + C^+(^2P)$	$^5\Sigma^-$	$^7\Sigma^-$	2, 1, 0	3, 2, 1, 0		
	$^5\Pi$	$^7\Pi$	3, 2, 1, 0	4, 3, 2, 1, 0		
		24 états Ω				
$W^{2+}(^5D) + C(^3P)$	$^3\Sigma^+$	$^5\Sigma^+$	$^7\Sigma^+$	1, 0	2, 1, 0	3, 2, 1, 0
	$^3\Sigma^-(2)$	$^5\Sigma^-(2)$	$^7\Sigma^-(2)$	1, 0	2, 1, 0	3, 2, 1, 0
	$^3\Pi(3)$	$^5\Pi(3)$	$^7\Pi(3)$	2, 1, 0	3, 2, 1, 0	4, 3, 2, 1, 0
	$^3\Delta(2)$	$^5\Delta(2)$	$^7\Delta(2)$	3, 2, 1	4, 3, 2, 1, 0	5, 4, 3, 2, 1, 0
	$^3\Phi$	$^5\Phi$	$^7\Phi$	4, 3, 2	5, 4, 3, 2, 1	6, 5, 4, 3, 2, 1, 0
135 états Ω						
267 états Ω						

La dimension de la base moléculaire de WC^{2+} en considérant ces limites de dissociation est 267. Les figures 20, 21, 22 et 23 représentent les états Ω les plus bas en énergie, les limites de dissociation sont notées comme suit : DL1 = $W^+(^6D_{1/2}) + C^+(^2P_{1/2})$. DL2 = $W^+(^6D_{3/2}) + C^+(^2P_{1/2})$. DL3 = $W^+(^6D_{5/2}) + C^+(^2P_{1/2})$, DL4 = $W^+(^6D_{7/2}) + C^+(^2P_{1/2})$, DL5 = $W^+(^6D_{9/2}) + C^+(^2P_{1/2})$, DL6 = $W^+(^6S_{5/2}) + C^+(^2P_{1/2})$, DL7 = $W^+(^6D_{1/2}) + C^+(^2P_{1/2})$ et DL8 = $W^{2+}(^5D_0) + C(^3P_0)$. La référence énergétique correspond au minimum de l'état fondamental $X\Omega=1$ de WC^{2+} .

Sans tenir en compte du couplage spin orbite. l'état fondamental $X^3\Delta$ de WC^{2+} corrèle adiabatiquement avec la limite $W^{2+}(^5D) + C(^3P)$ et présente un puits de potentiel de type de Morse de profondeur 5.1 eV. Ce puits de potentiel a changé complètement son comportement en un puits de type volcanique aux grandes distances internucléaires par l'introduction des

effets du couplage spin orbite. En effet, l'état électronique fondamental correspond à la composante $\Omega=1$ résultant d'un levé de dégénérescence de $X^3\Delta$ de WC^{2+} . La courbe d'énergie potentielle pour cette composante suit plus ou moins celle de $X^3\Delta$ pour les distances internucléaires inférieures à 5.5 bohr. Aux grandes distances (5.5 bohr) la composante $\Omega=1$ de l'état fondamental provient des états quintuplets et septets issus de la première limite de dissociation. Les croisements évités supplémentaires entre les composantes $\Omega=0, 1, 2$ et 3 proviennent des autres états électroniques excités qui sont aussi mis en évidence dans ce travail.

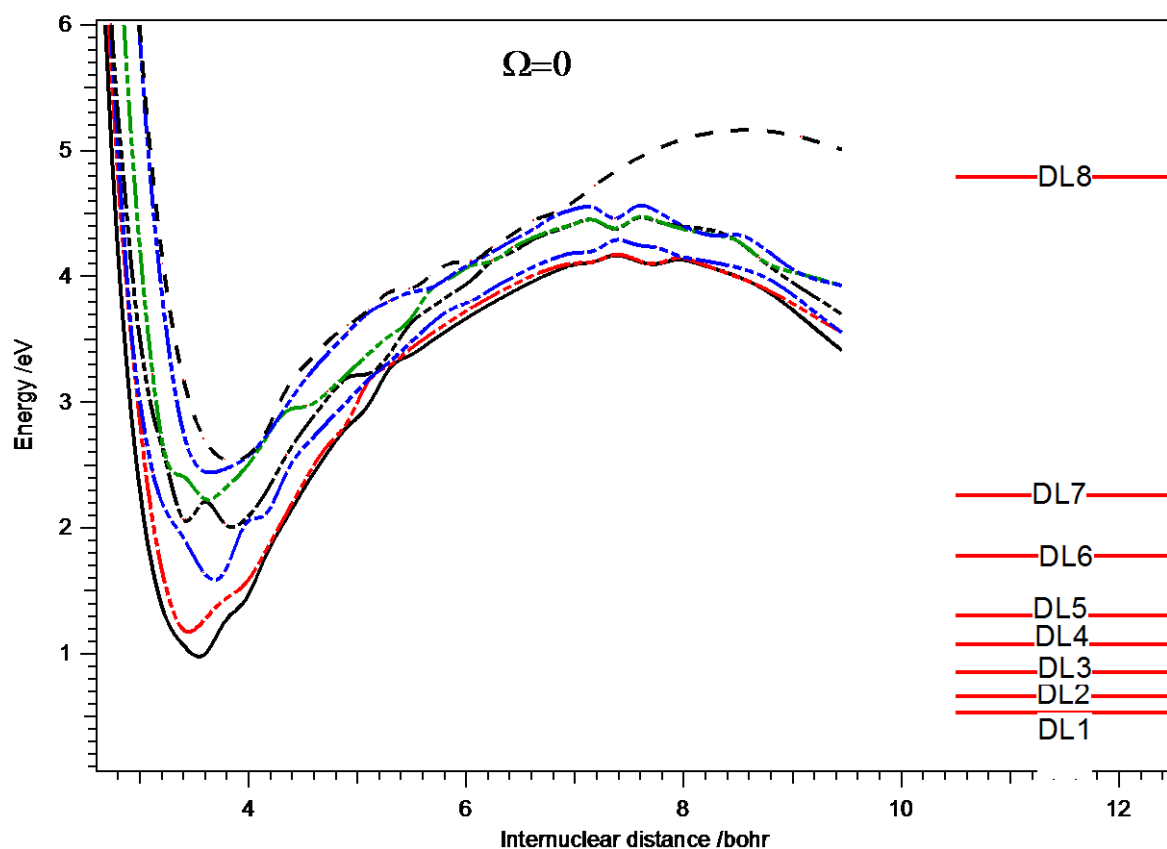


Figure 20 : Courbes d'énergie potentielle des états spin orbite $\Omega=0$ de WC^{2+} calculées dans ce travail.

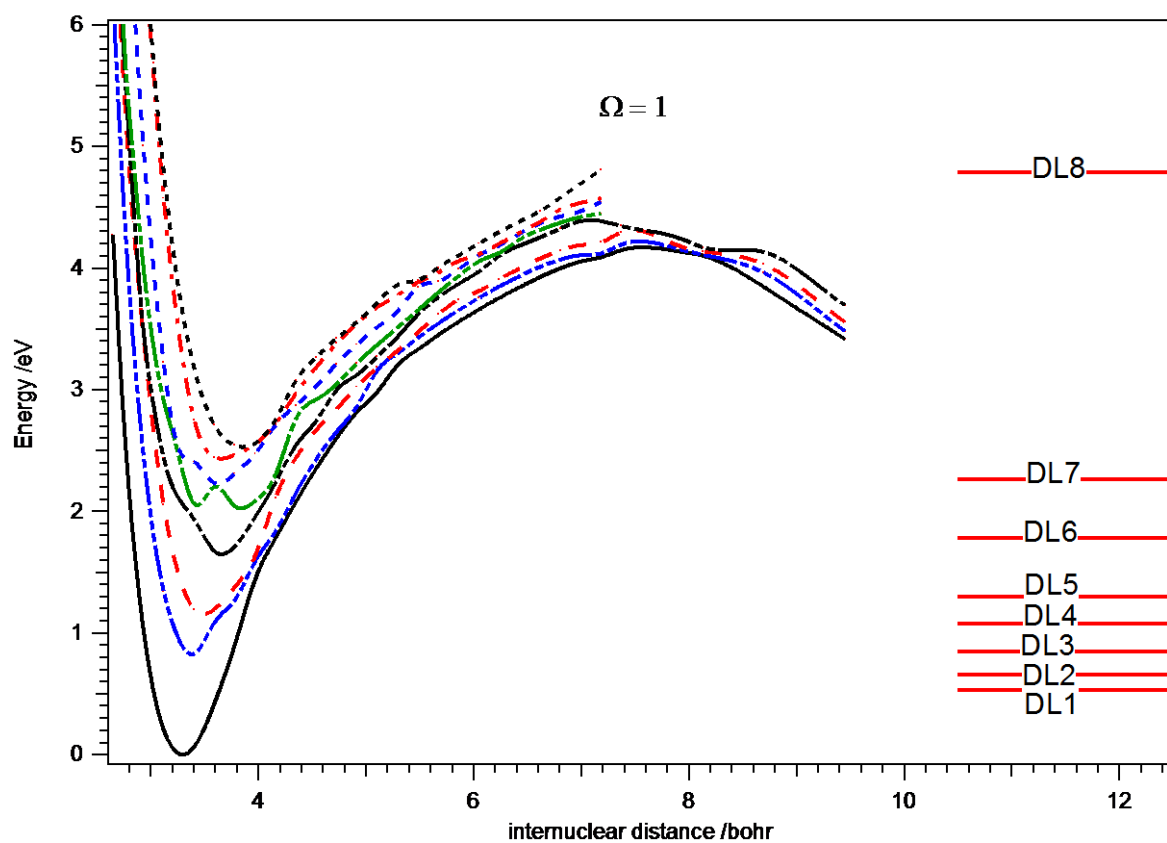


Figure 21 : Courbes d'énergie potentielle des états spin orbite $\Omega=1$ de WC^{2+} calculées dans ce travail.

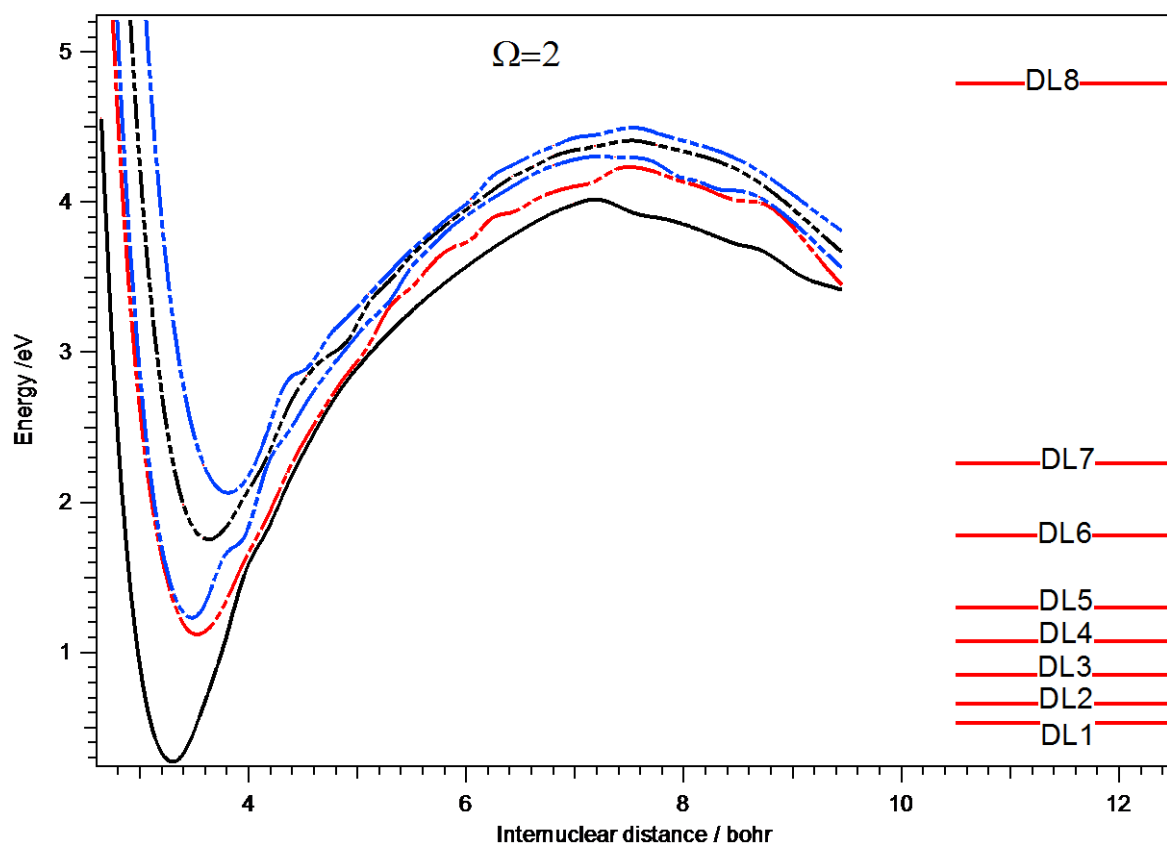


Figure 22 : Courbes d'énergie potentielle des états spin orbite $\Omega=2$ de WC^{2+} calculées dans ce travail.

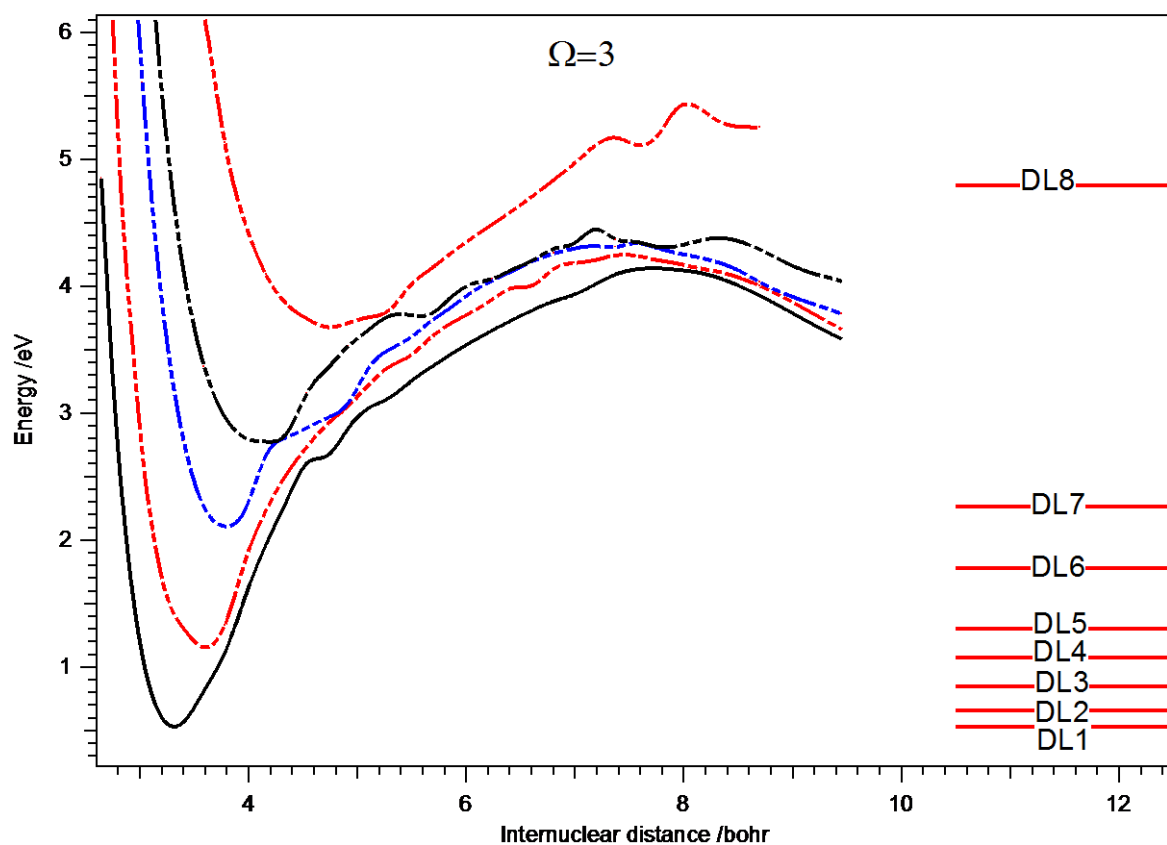


Figure 23 : Courbes d'énergie potentielle des états spin orbite $\Omega=3$ de WC^{2+} calculées dans ce travail.

Comme résultat très intéressant, nous avons trouvé que le minimum de l'état fondamental et plus particulièrement le niveau $v=0$ (figure 19) est en dessous de la première limite de dissociation DL1 en considérant les courbes des états $(\Lambda+\Sigma)$ ou bien des états Ω . Par conséquent, nos calculs démontrent l'existence et la stabilité thermodynamique d'un dication diatomique en phase gazeuse.

Le carbure WC^{2+} est le premier dication non-fluorine qui est stable dans la littérature, la stabilité des dications «fluorures des métaux» MF^{2+} est due aux énergies d'ionisation (IEs) de M^+ en M^{2+} relativement faibles, alors que $IE1(F)$ est relativement élevée ($IE1(F)= 17.4$ eV [5]). Dans ce présent travail, nous avons démontré que la stabilité des dications est due aussi à la faible énergie d'ionisation de l'atome non-métallique (i. e $IE1(C)= 11.26$ eV [39]).

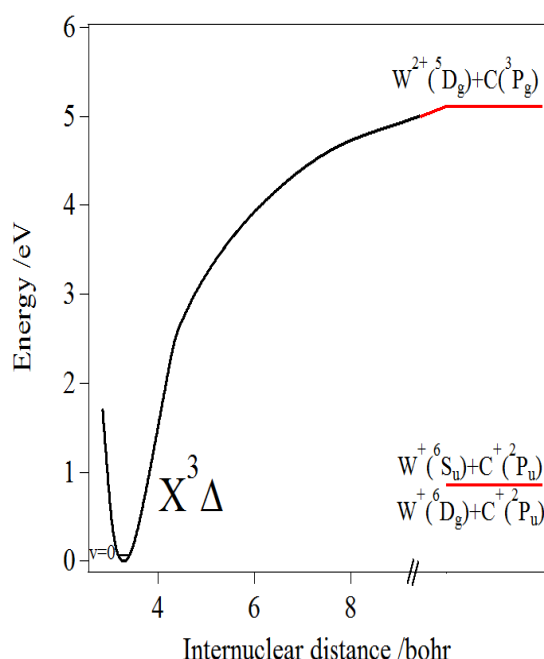


Figure 24-a : Courbe d'énergie potentielle de l'état électronique fondamental $X^3\Delta$ de WC^{2+} .

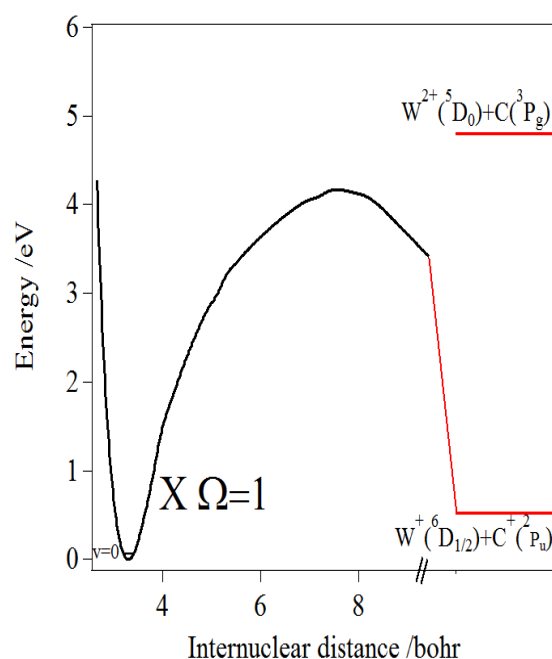


Figure 24-b : Courbe d'énergie potentielle de l'état électronique fondamental $X\Omega=1$ de WC^{2+} .

L'énergie de fragmentation de l'état fondamental de WC^{2+} correspond aux deux quantités distinctes : sans effets spin orbite, cette énergie est associée à l'énergie de dissociation (D_e) de potentiel de Morse. D'où D_e correspond à la différence d'énergie entre le minimum de l'état fondamental et la limite de dissociation correspondante $\{W^{2+}(^5D) + C(^3P)\}$. Avec l'introduction des effets du couplage spin orbite, l'énergie de fragmentation correspond à l'énergie cinétique libérée (KER). KER est la différence d'énergie entre le maximum de potentiel et la limite dissociative $\{W^{+}(^6D_{1/2}) + C^{+}(^2P_{1/2})\}$.

Dans ce travail, l'énergie de dissociation a pour valeur $D_e = 5.12$ eV et l'énergie KER est de l'ordre de 3.65 eV. Notons que D_e est un paramètre thermodynamique hypothétique alors que KER est accédé uniquement par expérience. Quoi quel soit, ce potentiel est assez profond pour avoir certains niveaux vibrationnels où le dication WC^{2+} à longue durée de vie peut être formé.

Les courbes d'énergie potentielle des états triplets présentent un comportement similaire après avoir considéré les effets spin orbite. Les énergies de dissociation D_e des états triplets qui s'avèrent êtres (KER) comme pour l'état fondamental sont réduites après la prise des effets relativistes.

Généralement la figure 1 représente une forte densité des états Λ - Σ dans l'intervalle [0-4 eV], ce qui conduit à une forte densité des états Ω et par conséquent, nombreux croisements évités ont eu lieu.

Ce phénomène conduit au comportement peu étrange de certains états Ω (par exemple les états $\Omega=0$ à l'exception du premier état). En outre, ces croisements évités après considération des effets du couplage spin orbite conduisent à la formation des autres puits de potentiel. Par exemple, les croisements entre les états $\Omega=3$ conduisent à l'augmentation de la distance d'équilibre de ces états de $R_e = 3.3$ bohr (premier état) à $R_e = 4.75$ bohr (état en haut). Des croisements des couplages vibroniques devraient avoir lieu.

Ces courbes d'énergie potentielle des états ($\Lambda+\Sigma$) et des états Ω ont été utilisées pour prédire les propriétés spectroscopiques de la molécule WC^{2+} . Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 22 : Energie d'excitation adiabatique (T_0 en eV), distance d'équilibre (R_e en Å), constantes rotationnelles (B_e , α_e en cm⁻¹) et vibrationnelles (G_0 , ω_e , $\omega_e x_e$ en cm⁻¹) des premiers états électroniques spin orbite de WC²⁺.

Etat	T_0	R_e	ω_e	$\omega_e x_e$	G_0	B_e	α_e
Etats $\Lambda+\Sigma$							
X ³ Δ	0.00 ^{a)}	1.736	1008.2	8.1	511.3	0.4961	0.0039
1 ³ Π	0.80	1.820	835.1	-1.9	417.5	0.4510	0.0027
1 ³ Φ	0.89	1.817	842.6	-2.4	421.1	0.4528	0.0028
1 ⁵ Π	0.91	1.863	817.7	-5.6	407.2	0.4309	0.0031
1 ⁵ Σ^+	1.30	1.967	663.7	-4.2	330.99	0.3865	0.0033
1 ³ Σ^+	1.65	1.757	1136.4	1.1	566.5	0.4822	-0.0023
1 ⁷ Σ^+	1.85	2.032	636.6	-4.9	317.01	0.3622	0.0032
1 ³ Σ^-	2.13	1.856	1261.3	-	314.8	0.4341	-0.0349
⁵ Δ	2.19	2.040	583.1	-4.2	290.5	0.3594	0.0032
1 ⁷ Π	2.57	2.040	636.6	-4.9	317.0	0.3622	0.0032
1 ⁷ Δ	3.48	2.553	302.4	-3.7	150.4	0.2294	0.0031
Etats Ω							
X $\Omega=1$	0.00 ^{a)}	1.744	1003.6	4.3	503.6	0.4917	0.0000
1 $\Omega=2$	0.27	1.747	992.8	3.4	497.5	0.4900	-0.0002
1 $\Omega=3$	0.52	1.755	947.2	-7.6	468.8	0.4856	0.0009
2 $\Omega=1$	0.83	1.791	1292.2	-77.8	603.6	0.4663	-0.0047
1 $\Omega=0$	0.97	1.882	1016.7	-64.6	488.9	0.4225	-0.0145
2 $\Omega=2$	1.11	1.865	819.1	-1.6	410.5	0.4301	0.0035
2 $\Omega=3$	1.15	1.909	962.2	-54.8	454.9	0.4104	-0.0075
2 $\Omega=0$	1.17	1.824	1149.1	-	518.8	0.4496	0.0071
3 $\Omega=2$	1.15	1.842	980.6	31.4	507.7	0.4409	-0.0041
3 $\Omega=2$	1.54	1.845	902.3	-37.5	435.7	0.4394	0.0068
3 $\Omega=0$	2.11	1.951	1085.2	-17.5	533.7	0.3933	-0.0044

L'état fondamental de WC²⁺ est splitté en trois composantes $\Omega=1$, 2 et 3. A l'équilibre, la différence énergétique entre $\Omega=1$ et $\Omega=2$ et entre $\Omega=2$ et $\Omega=3$ a pour valeur 0.27 eV et 0.25 eV, respectivement. Ces valeurs sont en accord aux celles de la molécule neutre 0.11 eV et

0.45 eV calculées dans ce travail et aussi en bon accord avec 0.20 et 0.37 eV calculées par Balasubramanian [39].

Les propriétés spectroscopiques (calculées près du minimum) des états Ω sont légèrement influencées en considérant les effets du couplage spin orbite par rapport aux constantes spectroscopiques des états Λ - Σ non-perturbés. En effet, les effets spin orbite perturbent plus ou moins le comportement des états électroniques non-perturbés de WC^{2+} à l'équilibre, ces effets sont efficaces aux grandes distances internucléaires. Par exemple, nous avons calculé la distance d'équilibre de l'état fondamental $X^3\Delta$ de WC^{2+} , $R_e=1.736$ Å, pour la composante $\Omega=1$ après considération du couplage spin orbite cette la distance d'équilibre a pour valeur $R_e=1.744$ Å. De même la fréquence harmonique a pour valeur $\omega_e=1008$ cm⁻¹ et $\omega_e=1003$ cm⁻¹, respectivement.

Par raison de fortes interactions entre les états Ω la forme de leurs potentiels est loin d'être anharmoniques. Ce qui explique les valeurs élevées ou négatives des termes ($\omega_e x_e$) de quelques états Ω . Les termes de rotation-vibration (α_e) sont aussi trouvés positifs ou négatifs.

Ces courbes pourraient être incorporées dans un traitement variationnel des mouvements nucléaires pour la localisation des niveaux rovibrationnels des potentiels correspondants.

IV.3.4 deuxième potentiel d'ionisation de WC

Dans la littérature, on trouve seulement l'affinité électronique AE de WC qui est mesuré. Cependant, cette quantité est déterminée avec une marge d'erreur importante (varie entre ± 0.12 eV et ± 0.8 eV) par impact ionisation de $W(CO)_6$ en phase gazeuse ou par réaction de transfère de charge entre le gaz rare doublement chargés et $W(CO)_6$ [7-10,12]. AE correspond à l'énergie de formation de WC^{2+} après certain processus réactionnel compliqué et donc il n'existe pas une mesure directe de l'AE de la molécule WC dans la littérature.

Faisons remarquer qu'à notre connaissance, aucune donnée expérimentale n'est disponible pour le deuxième potentiel d'ionisation de WC.

Dans ce présent travail, nous avons déterminé à la fois le deuxième potentiel d'ionisation verticale (VIE2) et adiabatique (AIE2) de la molécule WC.

La valeur de VIE2 à été évaluée comme différence énergétique entre l'état fondamental de WC²⁺ et l'état fondamental de WC à la distance d'équilibre de l'état fondamental de WC.

La valeur de (AIE2) correspond à la différence énergétique entre le minimum de l'état fondamental de WC²⁺ et le minimum de l'état fondamental de WC après considération de la correction ZPE (zero point vibrational energy).

Au niveau MRCI+Q/aug-cc-pV5Z (-PP), nous avons trouvé 23.57 eV et 23.56 eV correspondant aux valeurs de VIE2 et AIE2, respectivement.

Ces valeurs sont très proches à cause des valeurs proches l'une de l'autre des distances internucléaires des états fondamentaux ($R_e=1.713 \text{ \AA}$) et ($R_e=1.736 \text{ \AA}$) de WC et WC²⁺, respectivement.

Après considération des effets de couplage spin orbite, les valeurs de VIE2 et AIE2 restent sensiblement inchangées grâce aux effets similaires de couplage spin orbite sur les deux états fondamentaux de WC et WC²⁺ avec éclatement similaires des états et par conséquence la déviation est d'ordre minimal VIE2=23.50 eV et AIE2=23.49 eV.

Tableau 23 : Energies de deuxième ionisation verticale et adiabatique de la molécule WC.

Méthode/base	VIE2 (en eV)	AIE2 (en eV)
MRCI+Q/aug-cc-pV5Z(-PP)	23.57	23.56
MRCI+SO/aug-cc-pV5Z(-PP)	23.50	23.49

CONCLUSION DU CHAPITRE IV

Les calculs computationnels avancés ab initio dans ce présent travail confirment l'existence de dication WC^{2+} en phase gazeuse.

De façon plus intéressante, nous avons démontré que WC^{2+} est stable thermodynamiquement, et que c'est le premier carbure doublement chargé qui est trouvé stable.

Nous avons déterminé plusieurs états électroniques excités de WC^{2+} avec des puits de potentiel profonds où la molécule WC^{2+} peut être piégée.

En plus, nos résultats théoriques ont démontré que la prise en considération des effets du couplage spin orbite change drastiquement la forme de quelques courbes d'énergie potentielle du type de potentiel de Morse en type volcanique. Par exemple, le cas de l'état fondamental de ce dication. Par conséquent, on ne peut pas négliger ces effets d'interaction spin orbite pour une meilleure description des dications organométalliques.

Plus précisément, ce travail démontre que le dication WC^{2+} présente un comportement spécifique conduisant à un caractère stable. Ce traitement est conseillé lors du calcul computationnel des ions multichargés de carbure des métaux de transition 5d.

En outre, nous avons proposé des paramètres spectroscopiques de la molécule WC^{2+} à un niveau de précision élevé. Nous avons aussi déterminé avec précision les énergies de simple et double ionisation de l'atome W et de double ionisation de la molécule WC. La détermination précise de ces grandeurs énergétiques est d'une importance capitale lors de l'estimation des énergies de dissociation des liaisons des complexes organométalliques (i. e. $W(CO)_6$) sous la radiation VUV ou impact électronique. Ces quantités sont très pertinentes dans le domaine de la réactivité et de la catalyse.

Références

- [1] Phys. Chem. Chem. Phys. 13 (2011).
- [2] S. D. Price and J. Roithova. Phys. Chem. Chem. Phys. 13. 18251–18252 (2011).
- [3] D. Schroder, J. N. Harvey and H. Schwarz. J. Phys. Chem. A 102. 3639-3642 (1998).
- [4] H. Sabzyan, E. Keshavarz and Z. Noorisafa. J. Iran Chem. Soc. 11. 871 (2014).
- [5] <http://webbook.nist.gov>.
- [6] W. J. Balfour, J. Cao, C. V. V. Prasad, and C. X. Qian. J. Chem. Phys. 103. 4046 (1995).
- [7] E. W. Muller, S. V. Krishnaswamy and S. B. McLane. 32nd Physical Electronics Conference. NBS. Washington, D.C.. Mar. 1971.
- [8] E. Muller and T. T. Tsong. Progress in Surface Science 4. 1 (1974).
- [9] S. R. Horning, T. Kotiaho, L. E. Dejarne, J. M. Wood and R. G. Cooks. Int. J. Mass Spectro. and Ion Processes 110. 1-29 (1991).
- [10] R.G. Cooks, T. Ast, B. Kralj, V. Kramer and D. Zigon. J. Am. Soc. Mass Spectrom. 16. 1. (1990).
- [11] J. Weidow. Ultramicroscopy 132. 295–299 (2013).
- [12] K. Wnorowski, M. Stano, W. Barszczewska, A. Jowkob and S. Matejcik. Int. J. Mass Spectrom. 314. 42– 48 (2012).
- [13] F. Qi, S. Yang, L. Sheng, H. Gao, Y. Zhang and S. Yu. J. Chem. Phys. 107. 10391 (1997).
- [14] MOLPRO (version 2012) is a package of ab initio programs written by H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, M. Schutz, P. Celani, T. Korona, R. Lindh, A. Mitrushenkov, G. Rauhut, K. R. Shamasundar, T. B. Adler, R. D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, E. Goll, C. Hampel, A. Hesselmann, G. Hetzer, T. Hrenar, G. Jansen, C. Koppl, Y. Liu, A. W. Lloyd, R. A. Mata, A. J. May, S. J. McNicholas, W. Meyer, M. E. Mura, A. Nicklas, D. P. O'Neill, P. Palmieri, K. Pfluger, R. Pitzer, M. Reiher, T. Shiozaki, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson, M. Wang, A. Wolf. See <http://www.molpro.net>.
- [15] T. H. Dunning. J. Chem. Phys. 90. 1007 (1989).
- [16] R. A. Kendall, T. H. Dunning and R. J. Harrison. J. Chem. Phys. 96. 6796 (1992).
- [17] D. Figgen, K. A. Peterson, M. Dolg, and H. Stoll. J. Chem. Phys. 130. 164108 (2009).
- [18] H.-J. Werner and P. J. Knowles. J. Chem. Phys. 82. 5053 (1985).

- [19] P. J. Knowles and H.-J. Werner. Chem. Phys. Lett. 115. 259 (1985).
- [20] H.-J. Werner and P. J. Knowles. J. Chem. Phys. 89. 5803 (1988).
- [21] P. J. Knowles and H.-J. Werner. Chem. Phys. Lett. 145. 514 (1988).
- [22] S.R. Langhoff and E.R. Davidson. Int. J. Quant. Chem. 8. 61 (1974).
- [23] V. Brites. K. Franzreb. J. N. Harvey. S. G. Sayres. M. W. Ross. D. E. Blumling. A. W. Castleman, Jr.d and M. Hochlaf. Phys. Chem. Chem. Phys. 13. 15233–15243 (2011).
- [24] J. H. D. Eland. R. Feifel. and M. Hochlaf. J. Chem. Phys. 128. 234303 (2008).
- [25] H. Hammami. O. Yazidi. M. Ben El Hadj Rhouma. M. M. Al Mogren. and M. Hochlaf. J. Chem. Phys. 141. 014302 (2014).
- [26] R. Llusar. M. Casarrubios. Z. Barandiaran and L. Seijo. J. Chem. Phys. 105. 5321 (1996).
- [27] T. Zeng. D.G. Fedorov. M.W. Schmidt and M. Klobukowski. J. Chem. Phys. 134. 214107 (2011).
- [28] A. Berning. M. Schweizer. H-J Werner. P.J. Knowles. and P. Palmieri. Mol. Phys. 98. 1823 (2000).
- [29] B. Numerov. Publs. observatoire central astrophys. Russ. v. 2. 1933. p. 188.
- [30] J. W. Cooley. Math. Comput. 15. 363 (1961).
- [31] D. D. Laun and C. H. Corliss. J. Res. Natl. Bur. Stand. (U.S.) 72. 609 (1968).
- [32] J. O. Ekberg. R. Kling. and W. Mende. Phys. Scr. 61. 146 (2000).
- [33] A.E. Kramida and T. Shirai. Atomic Data and Nuclear Data Tables 95. 305–474 (2009).
- [34] A. E. Kramida and T. Shirai. J. Phys. Chem. Ref. Data 35. 423–683 (2006).
- [35] David R. Lide. CRC Handbook of Chemistry and Physics. CRC. 2009. 89e ed. p. 10-203.
- [36] J. O Ekberg, R. Kling, and W. Mende, Phys. Scr., 61, 146, (2000).
- [37] R. G. Montague and M. F. A. Harrison, J. Phys., B, 17, 2707, (1984).
- [38] L. Johansson, Ark. Fys., 31, 201, (1966).
- [39] K. Balasubramanian. J. Chem. Phys. 112. 7425 (2000).
- [30] L. Johansson, Ark. Fys. 31, 201 (1966).

CONCLUSION GENERALE

Le thème central abordé dans cette thèse est l'étude quantique et spectroscopique des molécules diatomiques du carbure de tungstène et ses ions positifs. A notre connaissance peu de travaux de la littérature que ce soit expérimentaux ou théoriques ont été faits sur ces systèmes.

L'étude des molécules contenant le tungstène nécessite un traitement quantique particulier en raison de l'implication d'un métal de transition qui manifeste d'importants effets de corrélation et effets relativistes. Le choix de la fonction d'onde et de l'Hamiltonien électronique est donc important pour aboutir à des résultats fiables. Grâce aux méthodes multiréférences CASSCF et IC-MRCI tout en utilisant la base étendue de corrélation cohérente augmented de valence polarisée et de qualité quintuple zêta aug-cc-pV5Z ainsi que le pseudopotentiel relativiste ECP60MDF nous avons pu atteindre cette fiabilité.

Dans une première étape, nous avons étudié les deux espèces W et WC, dans chaque cas nous avons recherché de façon la plus systématique et rigoureuse possible les termes spectroscopiques et les états électroniques fondamentaux et excités de W et WC et les courbes d'énergie potentielle des états électroniques de WC.

De ces résultats, nous avons déterminé les propriétés spectroscopiques des états électroniques de la molécule WC. La succession énergétique et les énergies de séparation des termes spectroscopiques de W ont été trouvées en très bon accord avec l'expérience par considération du couplage spin orbite. La valeur de la distance internucléaire $R_e=1.713 \text{ \AA}$ et la fréquence harmonique $\omega_e=979 \text{ cm}^{-1}$ de l'état électronique fondamental $X^3\Delta$ de WC sont en bon accord avec la littérature.

Dans une deuxième étape, nous avons recherché les énergies d'ionisation simple et double de W ainsi que les énergies de séparation des termes -J spin orbite des atomes W^+ et W^{++} . Par la suite nous avons recherché les courbes d'énergie potentielle des états électroniques de WC^+ et WC^{2+} , dans ce travail, nous avons pu démontrer que WC^{2+} est le premier carbure diatomique doublement chargé qui est stable thermodynamiquement.

L'introduction des effets du couplage spin orbite s'avère une étape très essentielle pour décrire correctement la forme de la courbe d'énergie potentielle de l'état fondamental de WC^{2+} et de quelques états excités. De ces résultats nous avons proposé des paramètres spectroscopiques de WC^{2+} ainsi que les énergies de double ionisation verticale VIE2 et adiabatique AIE2 de WC.

L'ensemble des résultats obtenus dans ce travail permet de donner une double conclusion. D'abord ce travail met en avant l'intérêt que peut avoir la chimie quantique pour la détermination des constantes spectroscopiques des molécules diatomiques et ses ions. Ensuite ce travail montre en claire la singularité de la structure électronique du tungstène et du carbure de tungstène. Nous sommes tentés de poursuivre ce travail théorique dans le future par:

- Une étude quantique de la molécule d'oxyde de tungstène et ses ions positifs simple et double.
- Une étude quantique des molécules carbures des métaux de transition 5d et ses ions positifs simple et double et la discussion de la stabilité d'autres carbures dicationiques.

ANNEXES

Pseudopotentiels d'énergie consistante. et base d'orbitale atomique de corrélation consistante aug-cc-pVnZ (-PP)

Introduction

Les pseudopotentiels relativistes (-PP) sont utilisés pour représenter les orbitales de cœur invariables chimiquement dans les atomes lourds et aussi pour tenir en compte implicitement les effets relativistes directs et indirects au niveau des calculs de type valence non-relativistes [1.2]. L'utilisation de ces pseudopotentiels est menue par le compromis précision-temps de calcul. Néanmoins la précision des calculs en utilisant ces (-PP) n'est pas toujours due au potentiel lui même mais elle est due à la base des orbitales atomiques publiée avec ce (-PP). La nouvelle génération des (-PP) d'énergie cohérente [3] les potentiels ont été adaptés aux calculs numériques atomiques et en adoptant une série de bases de corrélation cohérente de valence polarisée n-zêta. Récemment, les (-PP) MCDHF (multi configuration Dirac-Hartree-Fock) ont été ajustés pour remplacer les (-PP) de type MWB (multi configuration Wood-Boring) [7] Le potentiel spin orbite a été ajusté aux données expérimentales. Le pseudopotentiel à deux composantes tenant en compte à la fois des effets relativistes scalaires et spin orbite utilisé dans ce travail a été bien ajusté pour les éléments 5d (Hf-Pt) qui présentent des effets relativistes très importants. Les bases diffuses de corrélation cohérente et de valence polarisée de qualité n-zêta appelées aug-cc-pVnZ ont été développées pour la description des ions négatifs, polarisabilité et interactions moléculaires faibles.

MOLPRO

Le code MOLPRO est considéré parmi les logiciels les plus sophistiqués pour les calculs de structure électronique par les méthodes ab-initio de chimie quantique, développé par H.-J. Werner et PJ Knowles, et contenant des contributions d'un certain nombre d'autres auteurs. Les auteurs de ce programme ont mis l'accent sur des calculs très précis, citons le traitement du problème de la corrélation électronique à travers la référence IC multi configurationnelle. Coupled-Clusters(CC) et les méthodes associées. Les méthodes (CC) explicitement corrélées récemment développés CCSD(T) donnent des résultats avec précision déjà avec les bases double- ξ ou triple- ξ , réduisant ainsi le coût de calcul. En utilisant des méthodes de corrélation électronique locales, qui réduisent d'avantages l'augmentation du coût de calcul en en augmentant la taille moléculaire, des calculs ab initio précis sur des molécules de grande

taille peuvent être effectuées à l'aide de MOLPRO qu'au niveau de la plupart des autres programmes. Ces méthodes ont été récemment complétées par des termes corrélation explicites, ce qui réduit fortement à la fois les erreurs de troncature de base et les erreurs des approximations locales. L'objectif principal de MOLPRO s'est basé sur les calculs multi-configurationnel (SCF), multi référence CI. et les méthodes Coupled-Clusters (CC). Le programme contient aussi :

- Les bases de fonctions gaussiennes contractées de symétrie adaptée (spdfghi). dont les programmes implémentés sont **SEWARD** (R. Lindh), **ARGOS** (R. M. Pitzer), **CADPAC** (R. Amos) et **ALASKA** (R. Lindh).
- Potentiels de cœurs effectifs **ECP** (contributions de H. Stoll).
- Théorie de la fonctionnelle de la densité **DFT**
- Méthode quadratique Champ auto cohérent multi-configurationnelle **MCSCF**. ce programme peut optimiser l'énergie moyenne pondérée de plusieurs états électronique.
- Méthode Multi-référence **CI**. en plus des approches de référence unique (**MP2**, **SDCI**, **CEPA**). ce module contient aussi **IC-MRCI** (Internally Contracted Multi-reference Configuration Interaction).
- Théorie de perturbation Moller-Plesset (**MPPT**). Coupled-Clusters (**CCSD**). Interaction de Configuration Quadratique (**QCISD**).
- Couplage spin-orbite. comme décrit dans Mol. Phys.. 98. 1823 (2000). Plus récemment. un nouveau programme de calcul intégral de couplage spin-orbite a été mis en œuvre. et bien d'autres programmes.

Le programme est écrit principalement avec le langage Fortran-90. Chaque version du programme est portée et testée sur un certain nombre de systèmes. Une description plus complète peut être trouvée à <http://www.molpro.net/supported>. Il s'agit d'un manuel d'utilisateur qui comprend des instructions d'installation. Le manuel est disponible en format PDF et également en HTML pour le montage sur un serveur Web dans le monde entier

Résumé :

Les oxydes des métaux de transition diatomiques sont des espèces très utiles dans le domaine catalytique et industriel. Ces diatomiques ont été l'objet de beaucoup de travaux expérimentaux et théoriques. Les oxydes (WO^{n+} , $n=0, 2$) sont des systèmes très compliqués dûs à la densité élevée des états excités près du minimum de l'état fondamental. De ce fait des méthodes ab initio hautement corrélées dites (**MRCI+Q/aug-cc-pV5Z (-PP)**) de chimie quantique ont été utilisées pour pronostiquer la structure électronique de ces espèces ainsi que les constantes spectroscopiques des états électroniques.

Tableau 2: Energie de séparation atomique de O comparée aux valeurs expérimentales.

Etat	CASSCF/AV5Z		MRCI/AV5Z		EXPT (cm^{-1})
	$H_{el} + H_{SO}$ (u.a)	ΔE_{SO} (cm^{-1})	$H_{el} + H_{SO}$ (u.a)	ΔE_{SO} (cm^{-1})	
$^3\text{P}_2$			-74.9833750	0.00	0.00 ^(a)
$^3\text{P}_1$			-74.98265842	157	158 ^(a)
$^3\text{P}_0$			-74.98230711	234	226 ^(a)
$^1\text{D}_2$			-74.91023057	16232	15867 ^(a)
$^1\text{S}_0$			-74.82527540	34698	33792 ^(a)

a. Réf [A2-01]

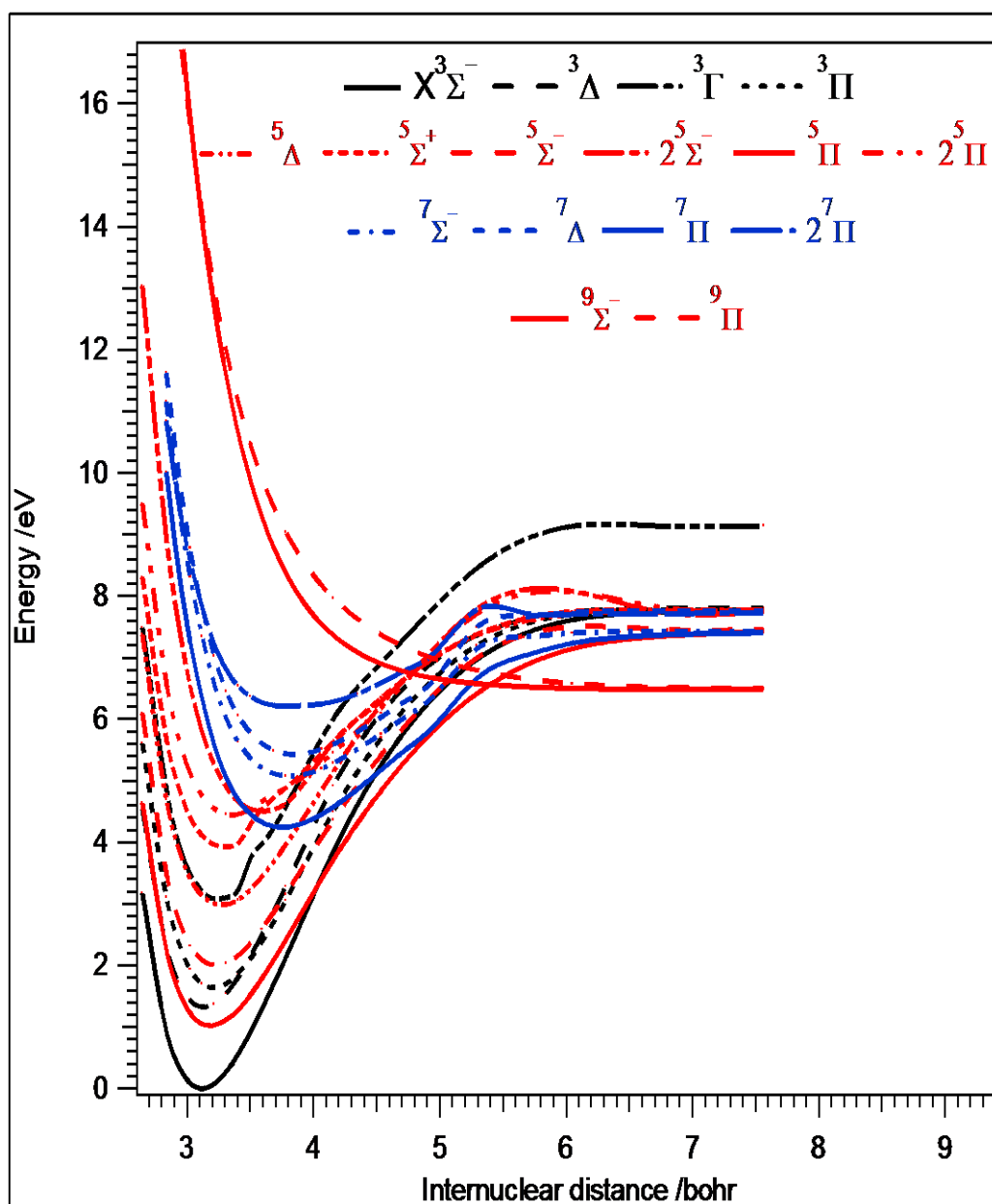


Figure1 : Courbes d'énergie potentielle des états (Λ - Σ) électroniques de WO calculées au niveau MRCI+Q/aug-cc-pV5Z(-PP).

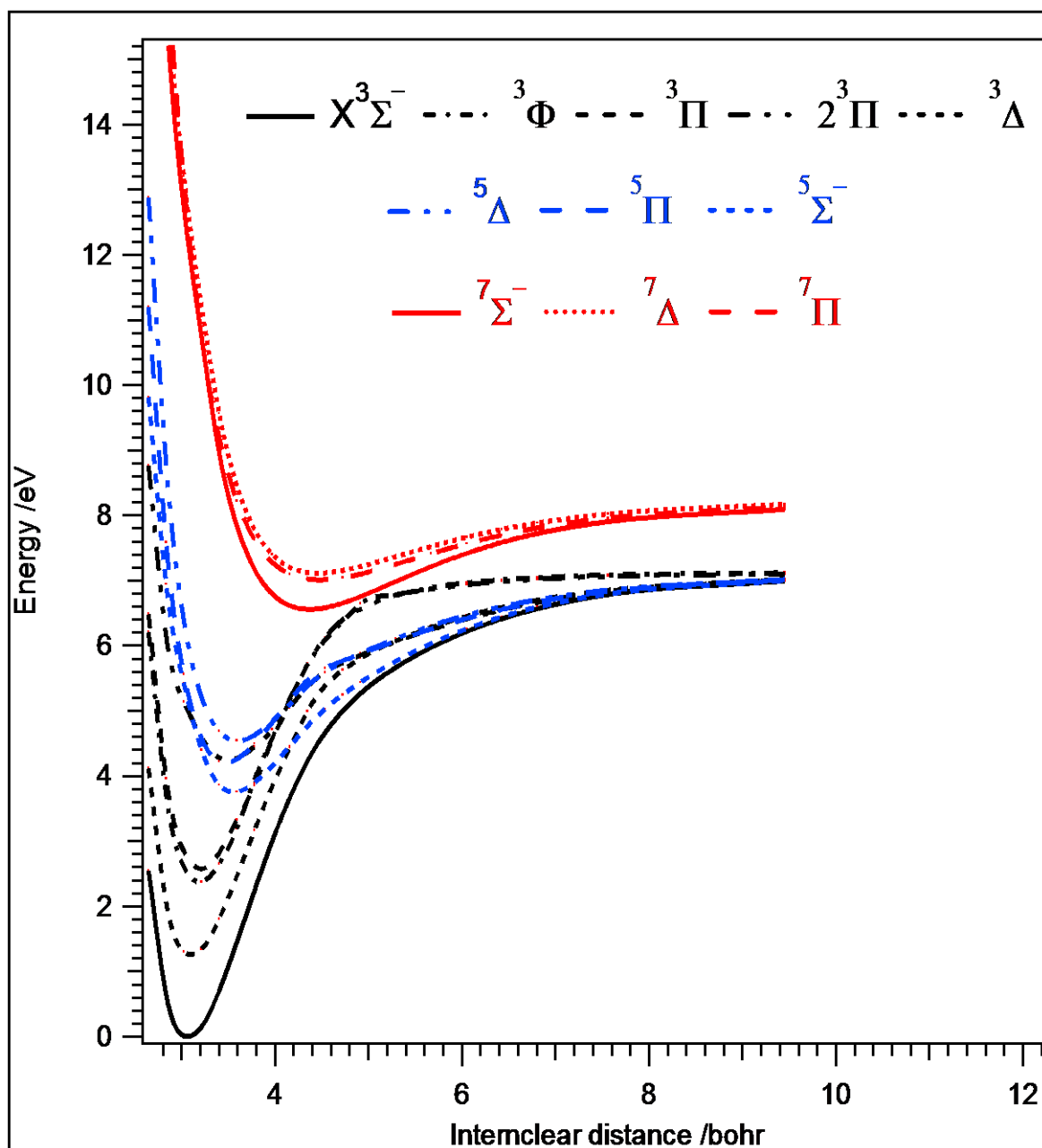


Figure2 : Courbes d'énergie potentielle des états (Λ - Σ) électroniques de WO^{2+} calculées au niveau MRCI+Q/aug-cc-pV5Z(-PP).

ANNEXE 2

Tableau 4 : configurations électroniques dominantes des premiers états électroniques des molécules WO. WO²⁺ et énergies d'excitation adiabatique (T en eV). La référence énergétique correspond à l'énergie de niveau v=0 de l'état fondamental

Etats Λ - Σ	Configurations électroniques dominantes de la molécule WO	T
X ³ Σ^-	...4 σ^2 5 σ^2 2 π_u^4 6 σ^2 1 δ^2	0.00 ^{a)}
1 ⁵ Π	...4 σ^2 5 σ^2 2 π_u^4 6 σ^1 1 δ^2 3 π_g^1	1.014
1 ³ Δ	...4 σ^2 5 σ^2 2 π_u^4 6 σ^2 1 δ^1 7 σ^1	1.320
1 ³ Π	...4 σ^2 5 σ^2 2 π_u^4 6 σ^2 1 δ^1 3 π_g^1	1.631
1 ⁵ Σ^-		1.996
1 ⁵ Δ		2.970
1 ³ Π		4.215
1 ⁷ Σ^-		5.042
Configurations électroniques dominantes de la molécule WO ²⁺		
X ³ Σ^-	...4 σ^2 5 σ^2 2 π_u^4 6 σ^0 1 δ^2	22.757
1 ³ Δ		23.921
1 ³ Π		25.395
1 ⁵ Σ^-		26.437
1 ⁵ Δ		27.218
1 ⁷ Δ		29.749

ANNEXE 2

Tableau 1: Energie d'excitation adiabatique (T_0 en eV). Distance d'équilibre (R_e en Å), constantes rotationnelles (B_e , α_e en cm^{-1}) et vibrationnelles (G_0 , ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$ en cm^{-1}) des premiers états électroniques spin orbite de WO.

Etats	T_0	R_e	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	G_0	B_e	α_e
	Etats $\Lambda+\Sigma$							
$X^3\Sigma^-$	0.00 ^{a)}	1.014	1.014	1.014	1.014	1.014	1.014	1.014
$1^5\Pi$	1.014	1.320	1.320	1.320	1.320	1.320	1.320	1.320
$1^3\Delta$	1.320	1.631	1.631	1.631	1.631	1.631	1.631	1.631
$1^3\Pi$	1.631	1.996	1.996	1.996	1.996	1.996	1.996	1.996
$1^5\Sigma^-$	1.996	2.970	2.970	2.970	2.970	2.970	2.970	2.970
$1^5\Delta$	2.970	4.215	4.215	4.215	4.215	4.215	4.215	4.215
$1^3\Pi$	4.215	5.042	5.042	5.042	5.042	5.042	5.042	5.042
$1^7\Sigma^-$	5.042	1.014	1.014	1.014	1.014	1.014	1.014	1.014

Tableau 2: Energie d'excitation adiabatique (T_0 en eV). Distance d'équilibre (R_e en Å), constantes rotationnelles (B_e , α_e en cm^{-1}) et vibrationnelles (G_0 , ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$ en cm^{-1}) des premiers états électroniques spin orbite de WO^{2+} .

Etat	T_0	R_e	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	G_0	B_e	α_e
	Etats $\Lambda+\Sigma$							
$X^3\Sigma^-$	22.757	1.615	1312.9	-5.91	3.37	559.0	0.4387	0.0140
$1^3\Delta$	23.921	1.650	540.4	-	-	538.6	0.4203	-0.0096
$1^3\Pi$	25.395	1.693	971.0	1.54	-0.83	487.4	0.3994	0.0022
$1^5\Sigma^-$	26.437	1.883	708.2	-5.59	-0.18	352.8	0.3229	0.0029
$1^5\Delta$	27.218	1.903	660.6	-8.97	0.24	327.0	0.3159	0.0021
$1^7\Delta$	29.749	2.359	309.2	-2.93	0.00	153.9	0.2057	0.0025

Références de l'annexe 2

- [A2-01] C. E. Moore. Tables of Spectra of Hydrogen. Carbon. Nitrogen. and Oxygen. J. W. Gallagher. ed.. CRC Press. Inc.. Boca Raton. FL (1993).

Résumé

Les carbures et oxydes des métaux de transition sont d'une importance capitale dans le domaine industriel voir catalytique. Le carbure de tungstène WC a été identifié comme un bon substituant des métaux nobles tel que le platine dans le domaine catalytique. Le but de ce travail de thèse est d'appliquer des méthodes de chimie quantique les plus poussées pour déterminer la structure électronique, la stabilité et la nature de liaison chimique des diatomiques WC et WC^{2+} . Notre recherche préliminaire est motivée par les données spectroscopiques disponibles sur W, W^+ , W^{2+} , WC et WC^{2+} . La méthodologie adoptée, CASSCF/MRCI/MRCI+Q/aug-cc-pV5Z(-PP) implémentée dans le code MOLPRO, consiste à réaliser des calculs quantique tenant en compte des effets de corrélation et relativistes avec un traitement spécifique du couplage spin-orbite pour la recherche des courbes d'énergie potentielle de l'état fondamental et des états excités de plus basses énergies de WC^{n+} ($n=0-2$) tout en utilisant une base suffisamment étendue. Les résultats de ce travail sont en bon accord avec ceux disponibles dans la littérature. En outre, dans ce travail nous avons confirmé pour la première fois que le carbure diatomique dicationique WC^{2+} est thermodynamiquement stable.

Mots-clés : Carbure de tungstène, WC, WC^{2+} , CASSCF, MRCI, Couplage spin orbite, effets relativistes, stabilité, constantes spectroscopiques.

Abstract

Metal carbides and oxides are more interesting in catalytic and industrial domains. Tungsten carbide WC has been detected as serious substituent of platinum Pt catalytic. The ultimate goal of this thesis is theoretical studies of electronic structure, stability and the bound nature on WC, WO and its cations. Our preliminary research were motivating by the available spectroscopic data on W, W^+ , W^{2+} , WC et WC^{2+} . We used the methodology (CASSCF/MRCI/MRCI+Q/aug-cc-pV5Z(-PP)) implemented on MOLPRO package to perform quantum calculations with high accuracy taking into account the correlation and relativistic effects with a specific treatment of spin orbit coupling for some low lying excited electronic states of WC^{n+} , ($n=0, 1$ et 2). Our results are shown in good agreement with those available in the literature. Furthermore, in this work for the first time we demonstrated that a carbide dication (WC^{2+}) is thermodynamically stable.

Keywords : Tungsten carbide, dication WC^{2+} , CASSCF, MRCI, relativistic effects, spin-orbit, stability, spectroscopic data.
